T.C

ERCİYES ÜNİVERSİTESİ

FEN FAKÜLTESİ

KİMYA BÖLÜMÜ

FİZİKO KİMYA LABORATUVARI DENEYLERİ

KAYSERİ

2019-2020

22.00 tl

SALİH COPY CENTER

ERCİYES ÜNİVERSİTESİ KAMPÜSÜ

ECZACILIK FAKÜLTESİ İÇİ

Salihcopy@hotmail.com

(0 555)960 22 00

Başarılar Diler...

KİM-455 FİZİKOKİMYA LABORATUVARI

Den. No	Deneyin Adı	Deney Sorumlusu
1	D1 Refraktometri(Kırılma İndisi)	Şerife Saçmacı (M.Doğan Lab)
2	D2 Homojen Denge	Emre YAVUZ (M.Doğan Lab)
3	D3 İkinci dereceden Bir Tepkimenin Hız Sabitinin Bulunması	Ayşe BENK (Lab1)
4	D4 Traube Stalognometresi ile Yüzey Gerilimi ve Parakor Tayini	Burçin KILIÇ (Y.AkçamurLab)
5	D5 Çözünme Entalpisinin Belirlenmesi	Erkan YILMAZ (Y.AkçamurLab)
6	D6 Viskozite Tayini Deneyi	Lütfiye AYDIN (Lab 1)
7	D7 Kısmi Mol Hacimlerinin Belirlenmesi	Serkan DAYAN (Y.AkçamurLab)
8	D8 İletkenlik ile Çözünürlük Tayini	Emine ŞAHAN (Lab 1)
9	D9 Dağılma Kanunu	Halil ŞAHAN (M.Doğan Lab)
10	D10 Geiger-Müller Dedektörü ile Doz Ölçümü	H.ŞAHAN, E.YAVUZ, Ş.SAÇMACI
11	D11 Sıcaklık Katsayısının Belirlenmesi	A. BENK, E. ŞAHAN, L.AYDIN
12	D12 Polimerlerin Ortalama Mol Kütlelerinin Tayini	S.DAYAN, B. KILIÇ, E. YILMAZ

G.No / Tarih	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9
21.09.2011	Genel açıklama ve grupların oluşturulması								
28.09.2011	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9
05.10.2011	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
12.10.2011	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11
19.10.2011	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D1
26.10.2011	D5	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D1	D2
09.11.2011	Kurban Bayramı Tatil								
16.11.2011	Muhtemel Vize Haftası								
23.11.2011	D6	D7	D8	D9	D10	D11	D1	D2	D3
30.11.2011	D7	D8	D9	D10	D11	D1	D2	D3	D4
07.12.2011	D8	D9	D10	D11	D1	D2	D3	D4	D5
14.12.2011	D9	D10	D11	D1	D2	D3	D4	D5	D6
21.12.2011	D10			D11			D12		
28.12.2011	D11			D12			D10		
04.01.2012	D12			D10			D11		

İÇİNDEKİLER

1	REFRAKTOMETRİ (KIRMA İNDİSİ)	1
1.1	Giriş	1
1.2	Kırma İndisinin Ölçülmesi	2
1.3	Kırma İndisinin Değişimi	4
1.3.1	Işığın Dalga Boyu	4
1.3.2	Sıcaklığın Kırma İndisine Etkisi	5
1.3.3	Basıncın Kırma İndisine Etkisi	6
1.4	Çözeltilerin Molar Kırma İndisleri	9
1.5	Çözeltilerin Kırma İndisleri	10
1.6	Kırma İndisi ile Parakor Arasındaki İlişki	11
1.7	Kırma İndisinin Ölçülmesi	11
1.8	Kritik Açı ve Amici Prizması	12
1.9	Abbe Refraktometresi	14
1.9.1	Abbe Refraktometresinin Ayarlanması	16
1.9.2	Daldırma Refraktometresi	17
1.10	Refraktometriden Sağlanan Yararlar	17
1.10.1	Kalitatif Analiz	17
1.10.2	Kantitatif Analiz	18
1.11	Deneyin Yapılışı	19
1.12	Sonuçların Değerlendirilmesi	19
2	HOMOJEN DENGE	21
2.1	Kimyasal Denge	21

2.2	Denge Sabiti	23
2.3	Basınçları İçeren Denge Sabiti İfadeleri	26
2.3.1	Bir Eşitliği Bir Sabitle Çarpmanın Etkisi	28
2.4	Aynı Anda Gerçekleşen Reaksiyonlar	29
2.5	Denge Pozisyonu	29
2.6	Reaksiyon Kesri (Q)	31
2.7	Heterojen Denge	33
2.8	Denge Etki Eden Faktörler (La Chatelier Prensibi)	35
2.8.1	Konsantrasyonun Dengeye Etkisi	35
2.8.2	Basıncın Dengeye Etkisi	38
2.8.3	Sıcaklığın Dengeye Etkisi	40
2.8.4	Katalizörün Dengeye Etkisi	41
2.9	Deneyin Yapılışı	42
2.10	Sonuçların Değerlendirilmesi	43
3	İKİNCİ DERECEDEN BİR TEPKİMENİN HIZ SABİTİNİN BULUNMASI	46
3.1	Kimyasal Kinetik	46
3.2	Reaksiyon Hızlarının Denel İncelenmesi	47
3.3	Reaksiyon Hızlarına Konsantrasyonun Etkisi	48
3.4	Tepkime Hızı	50
3.5	Reaksiyonun Mekanizması	51
3.6	Birinci Mertebeden Reaksiyonlarda Hız Eşitliği	52
3.7	Yarılanma Süresi	54
3.8	Hız Sabitinin Birimi	55

3.9	İkinci Dereceden Reaksiyonlar	60
3.10	Deneyin Yapılışı	63
3.11	Verilerin Değerlendirilmesi	65
4	TRAUBE STALOGNOMETRESİ İLE YÜZEY GERİLİM VE PARAKOR TAYİNİ	70
4.1	Yüzey Gerilim	70
4.2	Yüzey Gerilimin Ölçülmesinde Kullanılan Yöntemler	73
4.2.1	Koparılma veya Halka Yöntemi	73
4.2.2	Kılcal olaylar ve Kapiler Yükselme Yöntemi	73
4.2.3	Damla Ağırlığı veya Damla Sayımı Yöntemi	75
4.3	Yüzey Gerilimin Sıcaklıkla Değişimi	76
4.3.1	Yüzey Gerilimin Sıcaklığa Bağlılığı	79
4.4	Çözeltilerin Yüzey Gerilimi	80
4.5	Yüzey Adsorpsiyonu	82
4.6	Deneyin Yapılışı	82
5	ÇÖZÜNME ENTALPİSİNİN BELİRLENMESİ	84
5.1	Çözünme	84
5.2	Deneyin Yapılışı	88
5.3	Sonuçların Değerlendirilmesi	92
6	POLİMERLERİN VİSKOZİTE ORTALAMA MOL KÜTLELERİNİN TAYİNİ	96
6.1	Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	96

6.2	Polimerleşme Reaksiyonları	98
6.2.1	Katılma Reaksiyonu ile Polimerleşme (Zincir Reaksiyonları)	98
6.2.2	Kondensasyon Reaksiyonu ile Polimerleşme	100
6.3	Polimerlerin Ortalama Mol Kütlesi	102
6.3.1	Sayıca Ortalama Mol Kütlesi	103
6.3.2	Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi ($\overline{M}_w$)	105
6.3.2.1	Heterojenlik İndisi (Hİ)	108
6.3.3	Viskozite Ortalama Mol Kütlesi ($\overline{M}_v$)	108
6.4	Deneyin Yapılışı	112
6.5	Sonuçların Değerlendirilmesi	115
7	KISMİ MOL HACİMLERİNİN BELİRLENMESİ	117
7.1	Sistem ve Sistemin Özellikleri	117
7.2	Açık Sistemlerin Temel Termodinamik Denklemleri	118
7.3	Kısmi Molar Özellikler	120
7.3.1	Gibbs-Duhem Denklemi	123
7.4	İki Bileşenli Karışımlarda Kısmi Molar Özelliklerin Belirlenmesi	124
7.4.1	Analitik Yöntem	124
7.4.2	Teğet Çizme Yöntemi	125
7.4.3	F-x_2 Eğrisine Çizilen Teğet ile Dikey Eksenleri Kesme Yöntemi	126
7.4.4	Görünen Molar Özellikler Yöntemi	129
7.4.5	Grafik Yöntemi	130
7.5	Çözelti Yoğunluklarının Belirlenmesi	131
7.5.1	Piknometre Yöntemi ile Yoğunluk Belirlenmesi	133
7.6	Deneyin Yapılışı	135

7.7	Verilerin Değerlendirilmesi	135
8	SICAKLIK KATSAYISININ BELİRLENMESİ	137
8.1	Sıcaklık Katsayısının Belirlenmesi	137
8.2	Hidrojen İyodürün Yükseltgenmesine Ait E_a' nın Bulunması	142
8.3	Deneyin Yapılışı	143
8.4	Sonuçların Değerlendirilmesi	144
8.5	Örnek Problemler	145
9	İLETKENLİK İLE ÇÖZÜNÜRLÜK TAYİNİ	148
9.1	İletkenlik Hakkında Genel Bilgi	148
9.2	Deneyin Yapılışı	160
9.3	Sonuçların Değerlendirilmesi	160
10	DAĞILMA KANUNU	161
10.1	Dağılma Kanunu Hakkında Genel Bilgiler	161
10.2	Nernst Dağılma Kanunu	161
10.3	Deneyin Yapılışı	166
10.4	Sonuçların Değerlendirilmesi	167
11	TERMOKİMYA	169
11.1	Nötralleşme Isısı	169
11.1.1	Deneyin Yapılışı	171
11.2	Seyrelme Isısı	173
11.2.1	Deneyin Yapılışı	173

12	VİSKOZİTE	175
12.1	Viskozitenin Tanımı	175
12.2	Gazların Viskozitesi	177
12.3	Sıvıların Viskozitesi	178
12.4	Viskozite Ölçüm Metotları	182
12.4.1	Kapiler Akış Metodu	182
12.4.2	Düşen Bilye Metodu	185
12.4.3	Döner Silindir Metodu	188
12.5	Deneyin Yapılışı	188
12.6	Sonuçların Değerlendirilmesi	190

DENEY 1

REFRAKTOMETRİ (KIRMA İNDİSİ)

1.1 Giriş

Refraktometri, kırma indisinden yararlanarak madde tanıma metotlarından birisidir. Kırma indisi, maddenin erime noktası, kaynama noktası ve yoğunluğu gibi fiziksel özelliklerinden birisidir. Kırma indisi saydam maddelerde görülen bir özellik olup; bir maddenin kırma indisi, maddenin içerisinden geçen ışık demetini doğrultusundan değiştirme miktarıyla ilgilidir. Işık demeti bir ortamdan başka bir ortama, örneğin; havadan suya geçerken kırılır ve yeni ortam içerisinde farklı yön ve hızda ilerler. Bu olaya ışığın kırılması (refraksiyonu) denir. Işığın kırılması, ortam içerisindeki taneciklerin sayısına ve o moleküldeki atom ya da grupların diziliş şekline bağlıdır. Işık demetinin doğrultusundan değiştirilmesi ise ışığın madde içerisindeki hızının, vakumdaki hızından farklı ve küçük olmasının bir sonucudur. Başka bir ifadeyle ışık demetinin madde içindeki hızı ne kadar küçükse, kırma indisi o kadar büyüktür. Bu söylediğimiz;

$$n_i = \frac{C_v}{C_i} \qquad (1.1)$$

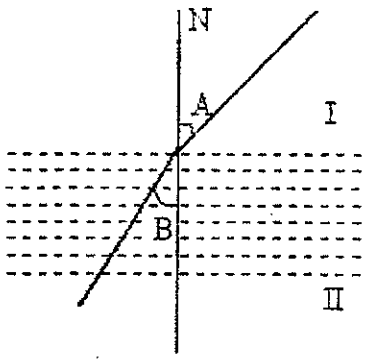
eşitliği ile verilir. C_v ışık demetinin vakumdaki hızı, C_i ışık demetinin saydam ortamdaki hızı, n_i ise kırma indisidir. Bir maddenin kırma indisiyle, saydam ortamdaki ışık hızının çarpımı sabittir ve vakumdaki ışık hızına eşittir. Bu söylediğimizden;

$$n_i.C_i = C_v \qquad (1.2)$$

eşitliği yazılabilir. Işık demetinin madde içindeki hızının düşmesinin nedeni, yukarıda ifade edildiği gibi, ışık demetinin elektrik alanıyla maddede bulunan elektronların etkileşmesi ve dolayısıyla ışık demetinin yayılmasının engellenmesidir.

1.2 Kırma İndisinin Ölçülmesi

Saydam bir ortamın kırma indisi deneysel olarak bulunabilir. Örneğin; suyun kırma indisi ölçülmek istenirse; cam bir kapta bulunan su üzerine normalle A açısı yapan ince bir ışık demeti gönderilir. Bu ışık demetini su içinde normalle yaptığı B açısı ölçülür (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Kırma indisinin ölçülmesi

A ve B açılarının sinüslerinin oranı, bu açıların ortamdaki ışık hızlarının oranına eşittir.

$$\frac{\sin A}{\sin B} = \frac{C_1}{C_2} = \frac{n_2}{n_1} \qquad (1.3)$$

Işığın havadaki hızı ile vakumdaki hızı arasında;

$$\frac{C_V}{C_H} = 1{,}00027 \qquad (1.4)$$

gibi bir bağıntı olduğundan, ışığın havadaki hızı bilindiğine göre; ışık demetinin havadaki hızı vakumdaki hızına eşit alınırsa, yapılacak hata % 0,0020 olur ve ihmal edilebilir. Vakumun kırma indisi $n_v = 1$ kabul edildiğinden, havanın kırma indisi belli ve 1,00027' dir. Bu değer çoğu kez 1 alınabilir. Buna göre; Eş. (1.3)' ten Sin A, Sin B ve n_1 (havanın kırma indisi) bilindiğinden, n_2 hesaplanabilir. Aslında, ortamın vakum olması gerekir. Ancak, vakumda çalışmak güç olduğundan, onun yerine havadaki çalışmalar tercih edilir. Bu durumda Eş. (1.3)' ten n_1 değeri birim olur ve Sin A/Sin B oranı doğrudan doğruya 2. ortamın salt (mutlak) kırma indisine eşit olur. Su yerine başka bir saydam madde alınırsa, benzer şekilde o ortamda kırma indisi bulunabilir. Gelişen teknolojiye paralel olarak, özel cihazlar yardımıyla çok kolay ve 1/10000 hatayla bu ölçümler yapılabilmektedir. Bu amaçla kullanılan cihazlara refraktometreler denir.

Işığın havadaki hızı 299 736 km/s, boşluktaki hızı 299 796 ± 4 km/s, sudaki hızı ise 225 000 km/s' dir. Eş. (1.3)' e göre; örneğin, ışık demeti havadan suya geçerken $C_1 > C_2$ olacağı için A>B olur ve Şekil 1.1' deki gibi kırılma meydana gelir. Eğer ışık sudan havaya geçiyorsa $C_1 < C_2$ olacağından A<B olur.

Saydam sıvıların kırma indisleri (1,3-1,8), saydam katılarınki ise (1,3-2,5) arasında değişir. Bazı ortam veya maddelerin mutlak veya vakuma göre kırma indisleri Tablo 1.1' de verilmiştir.

Tablo 1.1 Bazı maddelerin mutlak kırma indisleri

Madde	n_D^{20}	Madde	n_D^{20}
Vakum	1,0000	Karbon tetra klorür	1,4573
Hava	1,00027	Aseton	1,3571
Buz	1,3100	Benzen	1,4979
Su	1,3330	Etil alkol	1,3590
Toluen	1,4929	Kloroform	1,4426
Flint camı	1,6100	Etil asetat	1,3701
Elmas	2,4200	Asetik asit	1,3698

1.3 Kırma İndisinin Değişimi

Kırma indisi başlıca üç faktöre bağlı olarak değişir. Işığın dalga boyu, sıcaklık ve basınçtır.

1.3.1 Işığın Dalga Boyu

Saydam bir cismin kırma indisi, kullanılan ışığın dalga boyunun artmasıyla azalır. Buna normal dispersiyon denir. Absorpsiyon bölgeleri yakınında bu değişme çok fazla olur. Buna da normal olmayan dispersiyon denir. Bu nedenle kırma indisi tayininde genellikle sodyum buharının verdiği sarı ışık demeti (5893 Å) kullanılır. Buna sodyum lambasının D çizgisi de denir ve kırma indisi n_D^{20} şeklinde gösterilir.

Kırma indisi tayininde, sodyum buharının D çizgisinden başka cıva lambasının G çizgisi (4358 Å) ve hidrojen lambasının C ve F (6563 Å) çizgileri de kullanılır. Sodyumun D, hidrojenin C ve F ışık demetleriyle tayin edilen kırma

indislerinden yararlanılarak fonksiyonel grupları tayin etmek için bir bağıntı kurulmuştur. Bu bağıntı;

$$\nu = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C} \qquad (1.5)$$

şeklindedir ve buna Abbe Bağıntısı denir. Çeşitli fonksiyonel grupların Abbe değerleri (ν) 20 ile 60 arasında değişir.

1.3.2 Sıcaklığın Kırma İndisine Etkisi

Sıcaklığın değişmesi cismin yoğunluğunu değiştireceğinden, kırma indisi de buna bağlı olarak değişir. Örneğin, sıcaklığın düştüğünü düşünelim. Bu durumda genel olarak hacim küçülmesi olacağından dolayı, ışık demetinin yolundaki elektron sayıları ve dolayısıyla ışık demetiyle elektronlar arasındaki etkileşme artar. Bunun sonucu olarak, ışık demetinin o madde içindeki hızı azalır ve kırma indisi büyür Eş. (1.3). Işık demetinin madde içindeki hızının değişmesinin nedeni, ışık demetinin madde tarafından 10^{-17} saniye gibi çok kısa bir süre tutulması ve daha sonra tekrar salınmasıdır. Bunun neticesi olarak sıcaklığın azalmasıyla, bu tutulma miktarı artacağından ışık demetinin hızı azalacak ve dolayısıyla kırma indisi büyüyecektir.

Su hariç bir çok sıvı maddenin kırma indisi, sıcaklığın bir derece artmasına karşılık 5/10000 kadar bir azalma gösterir. Su ve çözeltiler için bu değer 1/10000' dir. Tablo 1.2' de, suyun kırma indisinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi verilmiştir. Bu nedenle kırma indisi ölçmelerinde sıcaklık mümkün olduğu kadar sabit tutulmaya çalışılmalıdır.

Tablo 1.2 Suyun kırma indisinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi

T (^{0}C)	n_D	T (^{0}C)	n_D
0	1,3340	40	1,3306
10	1,3337	50	1,3290
20	1,3350	60	1,3272
30	1,3320	70	1,3252

1.3.3 Basıncın Kırma İndisine Etkisi

Basıncın artmasıyla kırma indisi artar. Boşluk (hole) teorisine göre, bir sıvı içerisinde boşluklar bulunmaktadır ve basıncın artması bu boşlukların azalmasına neden olur. Bu nedenle; basınç artmasıyla hacim küçülmesi olacağından, ışık demetinin hızı azalır ve buna bağlı olarak, kırma indisini değeri büyür. Gazlarda boşluklar daha fazla olduğundan, bu artış gazlarda sıvılara nazaran 10 kat daha fazladır ve atmosfer başına 3/10000' dir. Denemeler sırasında basınç fazla değişmeyeceğinden dolayı basınçtan gelen hatalar çok küçük kalır ve ihmal edilebilir. 1 ve 100 atmosfer basınçlarda havanın kırma indisi sırasıyla 1,00027 ve 1,03000' dur. Basıncın artmasıyla kırma indisinde meydana gelen artış katılarda sıvılara nazaran daha da azdır. Basıncın artması, maddenin yoğunluğunun artmasına neden olduğundan dolayı, kırma indisi ile yoğunluk arasında bir bağıntı olması gerekmektedir. Bu bağıntı uzun süreden beri bilinmektedir. Maddenin yoğunluğuyla kırma indisi arasında bir bağıntının olduğu Newton tarafından bulunmuş ve;

$$(n^2 - 1) / \rho = \text{sabit} \qquad (1.6)$$

şeklinde formülleştirilmiştir. Bu eşitlikte ρ, maddenin yoğunluğudur. Bu konuda yapılan çalışmalar neticesinde, bazı bilim adamları tarafından yeni formüller ileri sürülmüştür. Bu ileri sürülen formüllerden en çok bilineni Lorentz ve Lorenz tarafından verilen;

$$\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)}.\frac{1}{\rho}=r \qquad (1.7)$$

eşitliğidir. Sabit olan bu sayıya maddenin spesifik kırma indisi denir ve r ile simgelenir. Her ne kadar spesifik kırma indisi yoğunlukla kırma indisi arasında bir bağıntı gibi gözüküyorsa da, madde içindeki elektron dağılımına da az çok bağlıdır. Maddenin spesifik kırma indisinin hesabında kullanılan başka bir bağıntı ise;

$$r=\frac{n-1}{n.\rho} \qquad (1.8)$$

şeklinde verilen Edwards bağıntısıdır. Maddenin spesifik kırma indisinin mol kütlesi (MK) ile çarpımından bulunan değere maddenin molar veya moleküler kırma indisi denir ve R ile gösterilir.

$$R=(MK).r$$

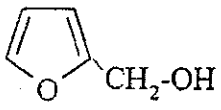
$$R=\frac{(n^2-1)}{(n^2+2)}.\frac{MK}{\rho} \qquad (1.9)$$

Her iki özellik de madde belirlenmesinde ve yapı tayininde oldukça yararlıdır. Bir molekül içinde her atomun ve doymamış bağların bir kırma indisi vardır. Bunların toplamı molar kırma indisini verir. Örneğin, karbonun payı 2,42, hidrojeninki 1,10 ve çift bağınki 1,733' dür. Bazı atom ve grupların kırma indisleri Tablo 1.3' te verilmiştir.

Örnek 1.1: Furfuril alkolün molar kırma indisini iki yoldan (teorik ve deneysel) hesaplayınız? (n= 1,4850, ρ =1,1296 g/mL, MK=98 g/mol)

Çözüm :

Furfuril alkol ($C_5H_6O_2$) için Tablo (1.3)' ten



5C= 5 x (2,42) = 12,10

6H= 6 x (1,10) = 6,60

O = 1 x (1,52) = 1,52 (Hidroksilden)

O = 1 x (1,64) = 1,64

Çifte bağ = 2 x (1,73) = 3,46

R = 25,32 mL / mol

Lorentz formülünden ;

$$R = \frac{(1,4850^2 - 1)}{(1,4850^2 + 2)} \cdot \frac{98}{1,1296} = 24,78 \text{ mL/mol}$$

Tablo 1.3 Bazı atomların kırma indisi değerleri

Grup		r_D	Grup	r_D
H		1,100	Cl	5,967
C		2,418	Br	8,865
	(C = C)	1,713	I	13,900
	(C = C)	2,398	N (Primer alifatik amin)	2,322
	(-C =)	5,459	N (Sekonder alifatik amin)	2,499
O (Karbonil)	(C = O)	2,211	N (Tersiyer alifatik amin)	2,840
O (Hidroksil)	(OH)	1,525	N (Primer aromatik amin)	3,210
O (Eter, ester)	(C-O-)	1,643	N (Sekonder aromatik amin)	3,590
S (Tiyo karbonil)	(C = S)	7,970	N (Tersiyer aromatik amin)	4,360
S (Merkapto)	(S-H)	7,690	$-NO_2$ grubu (aromatik)	7,300
F		1,000	N (amit)	2,650

Örnek 1.2: Asetik asitin sodyumun sarı ışığıyla 20 ^{0}C' deki kırma indisi 1,3698 bulunmuştur. Asetik asitin mol kütlesi 60 g/mol ve yoğunluğu 1,049 g/mL olduğuna göre, asetik asitin spesifik ve molar kırmalarını hesaplayınız?

Çözüm :

$$r_D = \frac{(1{,}3698^2 - 1)}{(1{,}3698^2 + 2)} \cdot \frac{1}{1{,}049} = 0{,}2154 \text{ mL/g}$$

$R = MK \cdot r_D = 60.(0{,}2154) = 12{,}93$ mL /mol

1.4 Çözeltilerin Molar Kırma İndisleri

Lorentz-Lorenz bağıntısı kullanılarak hesaplanır.

$$R_{i2} = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)} \cdot \frac{1}{\rho_{12}} (X_1 M_1 + X_2 M_2) \qquad (1.10)$$

R_{12} çözeltinin molar kırma indisi, X_1 ve X_2 çözeltideki maddelerin mol kesirleri, M_1 ve M_2 çözeltideki maddelerin mol kütlesi, n çözeltinin kırma indisi ve ρ_{12} çözeltinin yoğunluğudur. Bir çözeltide bulunan maddelerin ağırlıklarıyla spesifik kırma indislerinin çarpımlarının toplamı, çözeltinin ağırlığıyla kırma indisinin çarpımına;

$$r_1 A_1 + r_2 A_2 = r_k A_k \qquad (1.11)$$

eşittir. r_1, r_2 ve r_k sırasıyla çözeltideki maddelerin ve çözeltinin kırma indisleri, A_1,A_2 ve A_k da çözeltideki maddelerin ve çözeltinin ağırlığıdır.

Örnek 1.3 : Ksilen ve CCl_4' den meydana gelen bir çözeltinin hacmi 40 mL, yoğunluğu 1,2156 g/mL, kırma indisi 1,4738'dir. Saf ksilen için ρ = 0,8570 g/mL, n = 1,4915 saf CCl_4 için ρ = 1,5816 g/mL, n =1,4562 olduğuna göre karışımın ağırlıkça yüzdelerini hesaplayınız?

Çözüm :

Ksilen, CCl_4 ve karışım için spesifik kırma indisleri sırasıyla şöyledir:

$$r_{ksilen} = \frac{(1,4915^2 - 1)}{(1,4915^2 + 2)} \cdot \frac{1}{0,8570} = 0,3382 \text{ mL/g}$$

$$r_{CCl_4} = \frac{(1,4562^2 - 1)}{(1,4562^2 + 2)} \cdot \frac{1}{1,5816} = 0,1719 \text{ mL/g}$$

$$r_{çözelti} = \frac{(1,4738^2 - 1)}{(1,4738^2 + 2)} \cdot \frac{1}{1,2156} = 0,2311 \text{ mL/g}$$

Çözeltinin ağırlığı ,

A = 40 x 1,2156 = 48,62 gramdır.

Bunun X gramı ksilen ise (48,62 – X) gramı CCl_4' tür. Buna göre Eş. (1.11)' den;

X (0,3382) + (48,62 – X) (0,1719) = (48,62) (0,2311) = 11,236

X = 17,30 ise CCl_4 = 31,32 g bulunur.

Ağırlık yüzdeleri :

% Ksilen = [(17,30)/(48,62)] × 100 = % 35,6

% CCl_4 = [(31,32)/(48,62)] × 100 = % 64,4 olarak bulunur.

1.5 Çözeltilerin Kırma İndisleri

Karıştırıldıkları zaman hacim değişmesi olmayan çözücülerin meydana getirdikleri çözeltilerin kırma indisleri;

$$n = \frac{(n_1 V_1 + n_2 V_2)}{V_1 + V_2} \qquad (1.12)$$

bağıntısı yardımıyla hesaplanabilir. n_1 ve n_2 karışımdaki maddelerin saf hallerinin kırma indisleri, V_1 ve V_2 karışımdaki hacimleridir.

Örnek 1.4 : Kırma indisi 1,5000 olan A maddesinin 40 mL' si ile kırma indisi 1,5500 olan B maddesinin 50 mL' si karıştırılıyor. Karışımda hacim değişmesi olmadığına göre çözeltinin kırma indisini hesaplayınız?

Çözüm :

Eş. (1.12)' den;

n = 1,5280 olarak bulunur.

1.6 Kırma İndisi ile Parakor Arasındaki İlişki

Kırma indisi ile parakor arasındaki ilişkiden önemli bir faktör ortaya çıkmaktadır. Bu da refrakordur. Refrakor ($|F|$) ile kırma indisi ve parakor arasında aşağıdaki bağıntı mevcuttur.

$$|F| = |P| \log\left(n_D^{20} - 1\right) \qquad (1.13)$$

Parakor ve kırma indisleri gibi bir molekülün refrakoru da molekül içindeki atom, grup ve yapıların refrakorlarının toplamına eşittir. Tablo 1.4' te bazı atom, grup ve yapı refrakorları verilmiştir.

1.7 Kırma İndisinin Ölçülmesi

Kırma indisini ölçmek için kullanılan aletler iki kısma ayrılabilir. Refraktometreler ve İnterferometreler. Refraktometreler, ışığın madde içindeki kırılma açısından; interferometreler ise ışığın madde içinde meydana getirdiği kırınım ağlarından yararlanır. Deneyimizde kırma indisi ölçümünde refraktometre kullanacağımızdan dolayı; burada sadece refraktometreyi anlatmakla yetineceğiz.

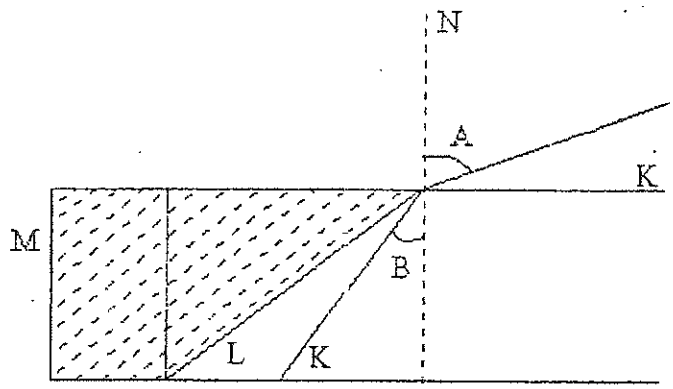
Çeşitli türden refraktometreler bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları kritik açı ölçülmesi üzerine kurulmuş olanlardır

Tablo 1.4 Bazı atom, grup ve yapıların parakorları

Atom, grup veya yapı	Refrakor	Atom, grup veya yapı	Refrakor
H (CH_2' de)	19,08	I (Alifatik bileşiklerde)	9,62
O (Alifatik esterde)	6,62	I (Aromatik bileşiklerde)	15,94
OH (Alifatik alkollerde)	11,09	Çifte Bağ (C=C)	28,70
CO (Ketonlarda)	7,88	Üçlü bağ (C≡C)	60,18
CO_2 (Esterlerde)	17,64	Üçlü karbon halkası	22,55
COOH	25,60	Dörtlü karbon halkası	21,48
Cl (Alifatik bileşiklerde)	20,50	Eşli karbon halkası	17,15
Cl (Aromatik bileşiklerde)	25,53	Altılı karbon halkası	13,05
Br (Alifatik bileşiklerde)	16,51	NO_2 (Nitro)	23,84
Br (Aromatik bileşiklerde)	22,80	NO_2 (Nitrit)	35,64

1.8 Kritik Açı ve Amici Prizması

Bir ışık demeti az yoğun bir ortamdan çok yoğun bir ortama geçerken normale yaklaşacak şekilde yolundan sapar. Başka bir ifadeyle geliş açısı çıkış açısından daha büyük olur (Bkz. Şekil 1.1). A açısı büyürse B açısı da büyür. Ancak Sin A/Sin B oranı sabit kalır. Şimdi bu durumun tersini düşünelim. Bu defada ışık demetinin daha yoğun bir ortamdan daha az yoğun bir ortama geçtiğini düşünelim (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 KK kritik ışını ve kritik açı

B açısıyla yoğun bir ortamdan gelen ışık demeti A açısıyla daha az yoğun bir ortamda yoluna devam eder. B açısı büyütülecek olursa A açısı da büyür. B açısı belirli bir açıya gelince A açısı 90 derece olur ve ışık demeti iki yüzey arasında yoluna devam eder (KK ışık demeti). Bu ışık demetine Kritik ışık demeti, bu demetin normalle meydana getirdiği açıya da kritik açı (B) denir. Örneğin, yoğun ortam (II) su, az yoğun ortam hava ise kritik açı 48,5 derecedir. Işık demeti sudan 48,5 dereceden büyük açıyla gelirse yansıma olur ve ışık demeti yüzeyden tekrar suya dalar. Bu olayın tersini düşünelim. Havadan 90 dereceden gelen ışık demeti suya geçtiği zaman 48,5 derecelik bir açı yaparak yoluna devam eder. 48,5 derecenin üstünde kalan M bölgesi karanlık, altında kalan L bölgesi aydınlık olur. Bu şekilde bir açıklamanın anlaşılması güç olduğu için ışık demetini önce daha yoğun bir ortamdan daha az yoğun bir ortama geçiyor kabul ettik. Pratikte geçişler genellikle az yoğun bir ortamdan çok yoğun bir ortama doğrudur. Aksi olsaydı kırma indisinin birden küçük olması gerekirdi. Çünkü Sin B / Sin A sabiti 1' den küçüktür.

Kırma indisi kullanılan ışığın dalga boyuna bağlı olduğundan, Şekil 1.2' deki KK ışın demetinin sınırını kesin olarak görmek için kullanılan ışığın

monokromatik olması gerekir. Bu monokromatik ışık genellikle sodyumun sarı rezonans ışığıdır. Beyaz ışık kullanıldığında bu sınır kesin değildir. Bu durumda karanlık bölge ile aydınlık bölge arasında yarı aydınlık kısımlar meydana gelir. Bu durum da, ilk bakışta kritik açı temeline dayanan refraktometrenin kullanılmasını güçleştirir. Bunu önlemek için bir çözüm bulunmuş ve refraktometreler de amici prizması kullanılmıştır. Amici prizması; renklerine ayrılmış olan gün ışığını, sodyumun sarı ışığı üzerinde toplar ve gün ışığının yoluyla sodyumun sarı ışığının yolunu aynı yapar. Böylece; beyaz ışıkla bulunacak kırma indisi, sarı ışıkla bulunan değer ile aynı olur.

1.9 Abbe Refraktometresi

Labaratuvarda en çok kullanılan refraktometredir (Şekil 1.3). Refraktometrenin optik kısmı başlıca üçe ayrılır:

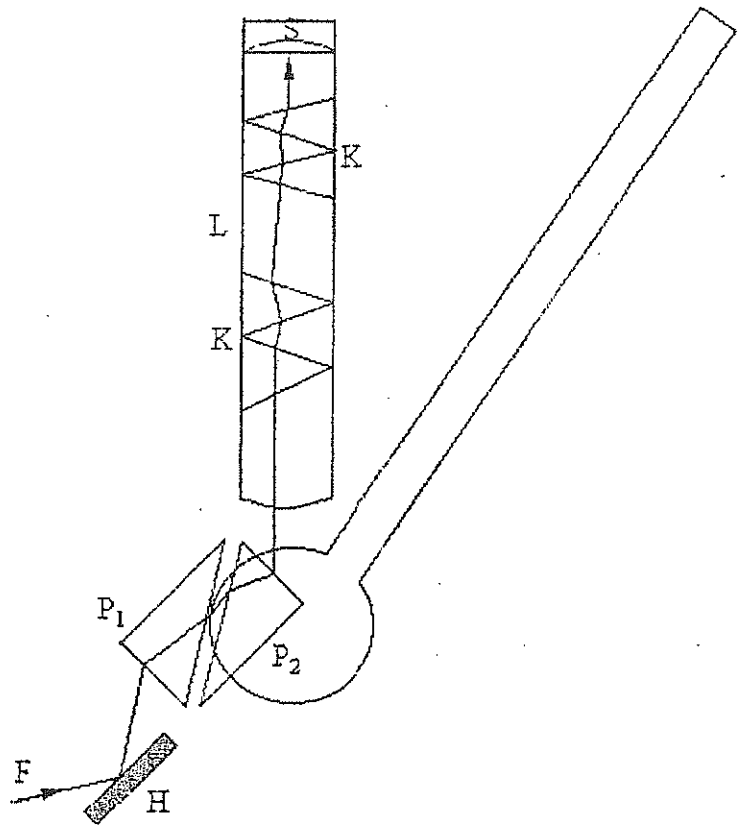
1- Gün ışığını prizmaya gönderen ayna (H),

2- Prizma sistemi (P_1 ve P_2),

3- Kritik açıdan gelen ışığın göze gelmesini sağlayan hareketli dürbün (L).

Prizmalardan alttaki bulunanın üst yüzeyine numune konur. Diğer prizmanın yüzeyi pürüzlüdür. Bu yüzeye gelen ışık demeti dağılıma uğrar. Her bir pürüz bir ışık kaynağı gibi hareket eder ve her doğrultuda ışınlar yayar. Yayılan ışınlar prizmanın üzerindeki numuneden geçerek cihazın dürbün kısmına gelir. Üstteki prizmanın kırma indisi ve kritik açısı belli olduğundan, Eş. (1.4) yardımıyla sıvının kırma indisi refraktometreden okunur. Ancak okumanın çok iyi olması, karanlık ve aydınlık çizgilerin kesişme noktasının, okuma merceğinin

altında bulunan çapraz çizgilerin tam ortasına gelmesi ve ayrıca renklenmenin olmamasına bağlıdır (Şekil 1.4).



Şekil 1.3 Abbe refraktometresi (F gün ışığı, P_1 sabit, P_2 hareketli prizma, K amici prizması, S kritik ışık, L dürbün)

Renklenme dürbün içinde bulunan Amici prizması (üçlü prizma sistemi) veya prizmaların yardımıyla bertaraf edilir.



Şekil 1.4 Refraktometrede karanlık ve aydınlık bölgelerin gösterimi

Abbe Refraktometresiyle 1,3 ile 1,8 arasındaki kırma indisleri (± 0,0002) hata ile ölçülebilir. Kullanılacak numune bir-iki damladır. Abbe Refraktometrenin en büyük dezavantajı karanlık ve aydınlık çizgilerin çok keskin olmamasıdır.

1.9.1 Abbe Refraktometresinin Ayarlanması

Cihazın üst prizması özel bir düzenek yardımıyla açılır. Yüzeyi pürüzsüz olan alt prizmanın üzeri önce saf suyla, onu takiben de alkol, kloroform gibi çözücülerle iyice temizlenir. Temizleme bittikten sonra prizmanın üzerine saf su, saf toluen gibi bir standart konur. Üst prizma yavaşça yerine oturtturulur ve kilitlenir. Böylece iki prizma arasında ince bir tabaka (0,1 mm kalınlığında) kalır. Bundan sonra dürbünden bakılarak cihazın tam aydınlanması, okülerin döndürülmesiyle de çaprazın iyice görülmesi temin edilir. Cihazın yanında bulunan düğme (en alttaki büyük ayar düğmesi) yardımıyla prizma sistemi döndürülerek siyah-beyaz (veya renklenmeli bölgeler) çizgisinin çaprazın ortasına gelmesi sağlanır. Beyaz şeridin sınırında renklenme varsa, cihaz üzerinde bulunan başka bir düğme (ortadaki ayar düğmesi) yardımıyla dürbün içinde ileri-geri çok yavaş hareket ettirilen kompansatörle bertaraf edilir. Bundan sonra düğme (en alttaki büyük ayar düğmesi) döndürülerek siyah-beyaz çizgisi çaprazın tam ortasına getirilir ve kırılma indisinin değeri okunur. Standart olarak saf su kullanılmışsa 20 ^{0}C' da 1,3330, toluen kullanılmışsa 1,4969 göstermesi gerekir. İndis okumada virgülden sonra üçüncü basamak üst kısımdaki değerlerden, dördüncü basamak ise ± 0,0002 hata ile alttaki değerlerden okunabilir. Cihaz, yapım hatasından dolayı bazen verilen

rakamları göstermeyebilir. Buna göre artı veya eksi hatası tespit edilerek, bundan sonra yapılacak ölçümlerde bu hata dikkate alınır.

1.9.2 Daldırma Refraktometresi

Bu refraktometrenin optik sistemi Abbe refraktometresine benzemektedir. Bu yöntem ile ölçüm yapabilmek için 10-15 mL sıvı veya çözeltiye ihtiyaç vardır.

1.10 Refraktometriden Sağlanan Yararlar

Refraktometre sudaki NaCl veya KCl miktarı, serumdaki globulin miktarı, sulu alkol çözeltilerindeki alkol miktarı, damıtma ölçümü sırasında damıtmanın ne ölçüde gerçekleştiği, sıvı kromatografisi yöntemi ile bir karışımdan ayrılan bileşenlerin nitel ve nicel analizleri refraktometrik ölçümlerle yapılabilir.
Refraktometriden kimyada başlıca üç grupta; kalitatif analiz, kantitatif analiz ve yapı tayininde yararlanırız.

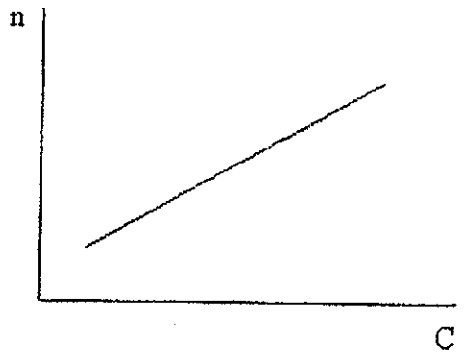
1.10.1 Kalitatif Analiz

Kırma indisi madde hakkında (erime, kaynama noktası gibi) önemli bir fikir verir. Saflığından emin olunan maddenin kırma indisi ölçülür ve bulunan değer literatür verileriyle karşılaştırılır. Özet olarak söylemek gerekirse, bilinen maddenin diğer fiziksel verileri ile kırma indisi ve bunlarla ilgili Abbe sayısı bir araya getirilince madde daha kolay teşhis edilir.

1.10.2 Kantitatif Analiz

İkili karışımların tayininde en kolay yol çözeltinin kırma indisinden yararlanmadır. Elimizde yüzde analizi yapılacak ksilen-karbon tetraklorür çözeltisi olsun. Bunun analizi şu şekilde yapılır; CCl_4' ün ksilen içinde farklı yüzde konsantrasyonlarında çözeltileri yapılır ve bunların kırma indisleri ölçülür. Kırma indisleri y ekseninde, konsantrasyonları da x ekseninde gösterilecek olursa, sonuçta bir kalibrasyon eğrisi elde edilir (Şekil 1.5). Eğer n-c eğrisi doğrusal olmazsa, n^2-c karşı çizilen grafik genellikle doğrusal olur.

Yüzde konsantrasyonu bilinmeyen çözeltinin kırma indisi ölçülür ve bu indise karşılık olan konsantrasyon grafikten okunur. Böylece bilinmeyen konsantrasyon bulunmuş olur. Saf ksilenin kırma indisi, saf CCl_4' ün kırma indisinden daha büyük olduğundan, ksilene karbon tetraklorür ilave edildikçe kırma indisi düşer. Benzer şekilde diğer karışımlarında bilinmeyen konsantrasyonları da bulunabilir.



Şekil 1.5 Kırma indisi ve konsantrasyon arasındaki grafik

1.11 Deneyin Yapılışı

Abbe refraktometresi sodyum lambası önüne veya doğrudan doğruya güneş ışığı gelmeyecek şekilde pencere önüne konur. Sabit sıcaklık banyosu refraktometreye bağlanır ve su akımı gönderilir. Öncelikle refraktometrenin ayarı saf su (n=1,3330) veya toluen ile yapılır. Kırma indisine bakılacak sıvı pipetle refraktometrenin iki prizması arasına gelecek şekilde alt prizmaya değdirilmeden bir pipet veya damlalık yardımıyla konur. Aydınlık bölge ile karanlık bölge arsındaki çizgi refraktometrenin sağ tarafında bulunan düğme ile dürbün alanı içine getirilir (yukarıda anlatıldığı gibi, Bkz. Şekil 1.4). Kompansatör döndürülerek renklenmeler ortadan kaldırılır. Tekrar sağ taraftaki düğme yavaşça hareket ettirilerek ayrılık çizgisi çapraz çizgilerin tam kesim noktası üzerine getirilir ve değer mikroskoptan okunur. Verilen maddeler için refraktometrede beş defa okuma yapılır ve sıcaklıkları kaydedilir (5 okuma ile 5 sıcaklık ortalaması sonuç olarak kabul edilir). Yeni maddeler kullanırken, prizma açılarak önce az alkolle (yumuşak kağıt bir mendil yardımı ile), sonra da kullanılacak sıvı ile silinir ve daha sonra kırma indisi ölçülecek sıvıdan damlatılarak kırma indisinin ölçülmesine geçilir.

Su, CCl_4, benzen, etil asetat, etil alkol, toluen, metil alkol, ağırlıkça % 20, % 30, % 40' lık ve bilinmeyen alkol - su çözeltilerinin kırma indisleri tayin edilir (her okuma 5 defa yapılacaktır).

1.12 Sonuçların Değerlendirilmesi

Bilinmeyen alkol çözeltisinin % derişimi n-c veya n^2-c grafiği yardımı ile bulunur (Bkz. Şekil 1.5). Derişik maddeler önce yapıdan teorik olarak, daha

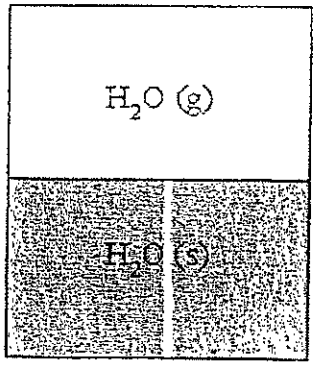
sonra ise bulunan kırma indisi değerleri Eş. (1.9)' da yerine konularak molar kırma indisleri tayin edilir. Teorik molar kırılma indisleri esas alınarak % hata hesaplamaları yapılır.

DENEY 2

HOMOJEN DENGE

2.1 Kimyasal Denge

Sıvı ile buhar, katı ile buhar ve katı ile sıvı arasındaki fazlar arası kurulan denge, fiziksel olaylar sırasında kurulduğundan fiziksel dinamik dengedir. Denge kurulduğunda olay durmaz. Zıt yöndeki değişmelerin hızları birbirine eşit olur. Örneğin, sıvı ile buhar arasındaki dinamik dengenin kurulabilmesi için birim zamanda buharlaşan ve yoğunlaşan molekül sayılarının birbirine eşit olması gerek. O halde, böyle bir dinamik denge konumunda zıt yönlerde hareket eden moleküllerin sayısı birbirine eşit olduğundan fazlardaki molekül sayıları da sabit kalmaktadır. Şekil 2.1' de kapalı bir sistem deki fiziksel denge görülmektedir.



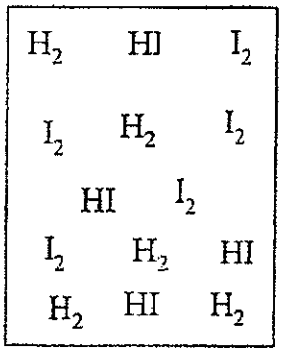
Şekil 2.1 Kapalı sistemdeki fiziksel denge

$$\text{Hız}\,[(H_2O)\,(g) \rightarrow H_2O\,(s)] = \text{Hız}\,[(H_2O)\,(s) \rightarrow H_2O\,(g)] \qquad (2.1)$$

Bu sistemde su buharı moleküllerinin su molekülü haline dönüşüm hızı, su moleküllerinin su buharı moleküllerine dönüşüm hızlarına eşittir. Bu duruma fiziksel denge denir.

Kimyasal denge, tepkimeye giren ve çıkan maddeler arasında kurulan dinamik bir dengedir. İki veya daha fazla cismin birbiri ile reaksiyona sokulmasından meydana gelen ürünler, reaksiyon ne kadar devam ederse etsin, çoğunlukla tamamlanmamış olarak kalırlar. Yani ne reaksiyon başlangıç maddeleri tamamen tükenir ve ne de ürünler tamamen % 100 elde olurlar. Reaksiyona başlama durumunda reaksiyona giren cisimlerin konsantrasyonları sabittir.

Reaksiyon devam ettikçe,reaksiyona giren cisimlerin konsantrasyonları azalır. Kısa veya uzun bir süre sonra reaksiyona giren maddeler ile bunlardan oluşan ürünlerin konsantrasyonları birbiriyle dengeye erişir ve sonra her cismin konsantrasyonu sabit bir değer alır. Konsantrasyonların artık değişmemesi halinde reaksiyonda bir denge durumu oluşur. Buna kimyasal denge adı verilir. Şekil 2.2' de kapalı bir sistemde kimyasal denge görülmektedir.



Şekil 2.2 Kapalı sistemde kimyasal denge

$$\text{Hız}\,[(H_2 + I_2 \rightarrow HI)] = \text{Hız}\,[(HI + HI \rightarrow H_2 + I_2)] \qquad (2.2)$$

H_2 molekülü de I_2 molekülünden HI moleküllerinin oluşum hızı, HI moleküllerinin H_2 ve I_2 moleküllerinin dönüşüm hızına eşittir. Bu durumda kapalı kap içinde H_2, I_2 ve HI molekülleri bir arada bulunur. Buna kimyasal denge denir.

2.2 Denge Sabiti

Bütün kimyasal reaksiyonlar kapalı bir sistemde gerçekleştirilir. Sonuçta girenlerin ve ürünlerin konsantrasyonlarının değişmediği (zamanla) bir denge durumuna ulaşılır. Kapalı bir sistem demekle, girenlerin ve ürünlerin toplam kütlesinin sabit kaldığı anlatılmak istenir. Başka bir değişle, reaksiyon devam ettikçe, ürünlerin hiçbirisinin reaksiyon karışımından kaçmasına izin verilmez. Reaksiyon yavaş da, çabuk da gerçekleşse bir reaksiyon sistemi sonuçta dengeye ulaşır. Bazı hallerde, H_2 ve Cl_2' ün HCl vermek üzere reaksiyona girdikleri gibi, dengeye ulaşıldığı zaman H_2 ve Cl_2 konsantrasyonları ölçülmek için çok küçüktür. Bunun gibi bir halde reaksiyonun tamamlandığı söylenir ve genellikle reaksiyon için dengede girenler ve ürünler arasına bir ok konulur.

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HCl\,(g)$$

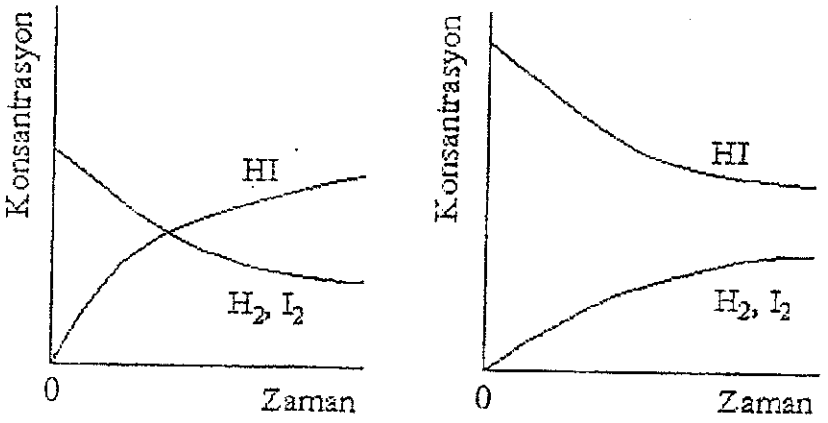
Gaz fazındaki H_2 ve I_2 arasındaki reaksiyonda, dengeye ulaşıldığı zaman girenler ve ürünlerin ölçülebilir konsantrasyonları vardır. Viyole renkli I_2 buharı, renksiz H_2 ile karıştırıldığında, renksiz hidrojen iyodür (HI) oluşur. Reaksiyon devam ettikçe ve I_2 azaldıkça, I_2 buharının rengi solar. Sonuçta daha fazla değişmeyen sabit bir yoğunluğa erişildiğinde reaksiyon dengeye ulaşmıştır. H_2 ve I_2 arasındaki ileri reaksiyonun hızı, HI moleküllerinin H_2 ve I_2 verdiği ters reaksiyonun hızına eşittir. Böylece H_2, I_2 ve HI konsantrasyonları sabit kalır.

$$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,HI\,(g)$$

Eğer H_2 ve I_2 ile başlarsak, bunların konsantrasyonları azalır ve HI konsantrasyonu zamanla yükselir. Dengeye ulaşıldığında H_2, I_2 ve HI konsantrasyonları sabit kalır.

Reaktiflerle de başlasak, ürünlerle de başlasak dengeye ulaşılır. Örneğin, renksiz HI örneği, I_2 oluştukça viyole rengini alır. HI konsantrasyonu azalır. Sonuçta, viyole rengi I_2' ye göre yoğunluğu, I_2 , H_2 ve HI konsantrasyonları denge değerlerine ulaştığı zaman, sabit olur. Şekil 1.3' e göre 1 mol I_2, 1 mol H_2 veya 2 mol HI bulunan aynı hacimli kapalı bir kapta reaksiyona başlanırsa, H_2, I_2 ve HI aynı denge karışımı elde edilir Dengedeki girenlerin ve ürünlerin konsantrasyonlarını göstermek için $[\ ]_d$ kullanılır.

Konsantrasyon dengeye yaklaştıkça değişir. Solda başlangıç konsantrasyonları eşit H_2 ve I_2 ile başlarız. Reaksiyon devam ettikçe, H_2 ve I_2 konsantrasyonları azalır ve HI konsantrasyonu artar. Bu artış, her biri dengede sabit bir değere ulaşana dek devam eder. Sağda, HI ile başlamış reaksiyon H_2 ve I_2 vermek üzere devam ederse, HI konsantrasyonu azalır ve H_2, I_2 konsantrasyonları artar, ta ki dengeye ulaşıldığında hepsi sabit olana değin. Sağda HI' nın başlangıç konsantrasyonu, soldaki H_2 ve I_2' nin başlangıç konsantrasyonlarının iki katıdır.



Şekil 2.3 H_2, I_2 ve HI' nın belli bir sıcaklıktaki denge karışımı

Bu şartlar altında soldan da başlansa, sağdan da başlansa aynı denge karışımı elde edilir. Bu denge konsantrasyonlarının hepsi farklıdır, fakat bunlar arasında önemli bir ilişki vardır.

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \qquad (2.3)$$

K, dengedeki reaktiflerin ve ürünlerin ilk konsantrasyonlarından bağımsız, sabit bir değere sahiptir. K sabiti, reaksiyon için denge sabiti olarak adlandırılır. K, H_2 ile I_2 reaksiyonu için 698 K de 54,4 değerine sahiptir.

K, başka bir sıcaklıkta değişik bir değer alır. Öyleyse sıcaklık her zaman belirtilmelidir. Deneyler, dengedeki her reaksiyon için, dengede reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyonlarını içeren benzer bir ifadenin karakteristik değere sahip olduğunu göstermiştir.

Bir reaksiyon için genel bir eşitlik yazabiliriz;

$$AA + bB + cC + \ldots \rightleftharpoons pP + qQ + rR + \ldots$$

Bu eşitlikte A ,B, C ve diğerleri girenler; R ,Q ,P ve diğerleri ürünlerdir. a,b,c,....,p,q,r,... harfleri reaksiyon için dengedeki eşitlikteki her maddenin mol sayılarını simgeler. Bu genel reaksiyon için denge sabiti şöyledir;

$$K = \frac{[P]^p.[Q]^q.[R]^r \ldots}{[A]^a.[B]^b.[C]^c \ldots} \qquad (2.4)$$

Burada [A], [B] ,[C],....,[P], [Q], [R],... dengedeki reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyonlarını belirtir.

N_2 ve H_2 nin NH_3 vermek üzere birleştiği reaksiyonda,

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

için denge ifadesi;

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} \qquad (2.5)$$

şeklinde olur.

2.3 Basınçları İçeren Denge Sabiti İfadeleri

Bir gazın kısmi basıncı o gazın değişiminin bir ölçüsü olduğundan gazlarla ilgili bir tepkimenin denge sabiti, tepkimedeki gazların kısmi basınçlarına bağımlı olarak yazılabilir.Kısmi basınçlara bağlı olarak yazılan denge sabiti K_p ile simgelenir.Kalsiyum karbonatın ısı parçalanması örneğinde, denge sabiti K_p, CO_2 nin kısmi basıncına bağlı olarak $K_p = P_{CO_2}$ şeklinde yazılabilir.

Amonyağın elementlerinden oluşumunu veren;

$N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2\,NH_3(g)$

tepkimesi için, kısmi basınçlara bağlı olan K_p denge sabiti;

$$K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2}.P_{H_2}^3} \qquad (2.6)$$

şeklinde yazılır.

Diğer derişim birimleri ile bulunan denge sabitleri ile K_P denge sabiti arasında basit bağıntılar bulunmaktadır.

$aA + bB + \ldots \rightarrow cC + dD + \ldots$

şeklinde bir tepkime alalım. Eğer tüm maddeler gaz ise K_p denge sabiti;

$$K_p = \frac{P_C^c.P_D^d\ldots}{P_A^a.P_B^b\ldots} \qquad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer tüm gazların ideal davrandığı varsayılırsa herhangi bir gazın kısmi basıncı;

$$P_i = \left(\frac{n_i}{V}\right).RT = M_i RT \qquad (2.8)$$

eşitliği ile verilebilir. Burada hacim dm^3 alındığında, n_i/V oranı M_i molaritesine eşit olacaktır. Eğer kısmi basınçlar yerine molariteye bağlı değerleri yazılırsa;

$$K_p = \frac{M_C^c.(RT)^c.M_D^d.(RT)^d...}{M_A^a.(RT)^a.M_B^b.(RT)^b...} = K_c(RT)^{(c+d+..)-(a+b+...)} \qquad (2.9)$$

eşitliği bulunur. Tepkimeden çıkan maddelerin mol sayıları toplamından, tepkimeye giren maddelerin mol sayıları toplamı çıkarılarak Δn ile simgelenen mol sayıları farkı,

$$\Delta n = (c+d+..)-(a+b+...) \qquad (2.10)$$

şeklinde yazılır. Buna göre kısmi basınçlarla molariteye bağlı K_P ve K_c denge sabitleri arasında;

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad , \quad K_p = \frac{M_C^c.M_D^d...}{M_A^a.M_B^b...} \qquad (2.11)$$

eşitliğinin olduğu görülür. Genellikle kısmi basınçların birimi atmosfer (Atm.), molaritelerin de $mol.dm^{-3}$ olduğu için, R = 0,08206 atm. dm^{-3} mol^{-1} K^{-1}, mutlak sıcaklık T ise K birimiyle kullanılır. Tepkimeye giren gazların mol sayısı tepkimeden çıkan gazların mol sayısına eşit olursa, yani $\Delta n = 0$ *ise,* $K_p = K_c$ olur. Dalton kısmi basınçlar yasasına göre, tepkimedeki bir gazın kısmi basıncı toplam basınçla bu gazın tepkime karışımındaki mol kesrinin çarpımına eşit olduğundan;

$$P_i = P.x_i \qquad (2.12)$$

yazılabilir. Bu kısmi basınçlar K_p denge sabitindeki yerine yazılırsa;

$$K_p = \frac{(P.x_C)^c.(P.x_D)^d...}{(P.x_A)^a.(P.x_B)^b...}.P^{\Delta n} = \frac{n_C^c.n_D^d...}{n_A^a.n_B^b...}.n^{(a+b+...)-(c+d+...)}.P^{\Delta n} \qquad (2.13)$$

eşitliği elde edilir. Buna göre, K_p ve K_x denge sabitleri arasında;

$$K_p = K_x.P^{\Delta n} \quad , \quad K_x = \frac{x_C^c.x_D^d...}{x_A^a.x_B^b...} \qquad (2.14)$$

eşitliği elde edilir. Eğer K_x denge sabitindeki mol kesirleri yerine n toplam mol sayısı olmak üzere;

$$x_i = \frac{n_i}{n} \tag{2.15}$$

eşitliği yazılırsa,

$$\Delta n = (a+b+...)-(c+d+...) \tag{2.16}$$

olacağından;

$$K_p = \frac{\left(\frac{n_C}{n}\right)^c\left(\frac{n_D}{n}\right)^d\cdots}{\left(\frac{n_A}{n}\right)^a\left(\frac{n_B}{n}\right)^b\cdots}.P^{\Delta n} = \frac{n_C^c.n_D^l\cdots}{n_A^a.n_B^b\cdots}.n^{(a+b+...)-(c+d+...)}P^{\Delta n} \tag{2.17}$$

$$K_p = K_n n^{-\Delta n}P^{\Delta n} \quad , \quad K_n = \frac{n_C^c.n_D^d\cdots}{n_A^a.n_B^b\cdots} \quad , \quad K_x = K_n.n^{-\Delta n} \tag{2.18}$$

eşitlikleri elde edilir. Mol sayıları farkı $\Delta n = 0$ *olduğ*unda;

$$K_p = K_c = K_x = K_n \tag{2.19}$$

tüm denge sabitleri birbirine eşit olur.

2.3.1 Bir Eşitliği Bir Sabitle Çarpmanın Etkisi

Bir reaksiyon için denge sabitinin değeri ve birimleri, reaksiyonu ifade etmek için kullandığımız eşitliğin şekline bağlıdır. Örneğin, bazen hidrojen ve oksijenin su vermek için reaksiyona girmesini;

$H_2\,(g) + ½\,O_2 \rightarrow H_2O\,(g)$

şeklinde yazabiliriz. Burada;

$$K = \frac{[H_2O]}{[H_2][O_2]^{1/2}} = 2{,}4.10^{20}\ mol^{-1/2}\ L^{1/2} \tag{2.20}$$

şeklinde yazılabilir.

Bu örnekte olduğu gibi, bir eşitlikteki katsayıları ½ ile çarparsak denge sabiti K' nın ½' nci kuvvetini almamız gerekir. Veya genelde, reaksiyondaki katsayıları n gibi bir faktörle çarparsak, yeni denge sabitini elde etmek için orijinal denge katsayısının n' inci kuvvetini alırız.

2.4 Aynı Anda Gerçekleşen Reaksiyonlar

Bazen iki veya daha fazla reaksiyonun toplamından oluşan bir reaksiyonun denge sabitine ihtiyacımız olur. Örneğin,

$2\,HCl\,(g) \rightleftharpoons H_2\,(g) + Cl_2\,(g)$ $\quad K_1 = 4{,}2.10^{-34}$ $\quad (25\,^0C'\text{ de})$

$I_2\,(g) + Cl_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,ICl\,(g)$ $\quad K_2 = 2{,}1.10^{5}$ $\quad (25\,^0C'\text{ de})$

bu iki eşitliği toplarsak;

$2\,HCl\,(g) + I_2\,(g) \rightarrow 2\,ICl\,(g) + H_2\,(g)$

eşitliğini elde edebiliriz.

$$K_1.K_2 = \frac{[H_2][Cl_2]}{[HCl]^2}.\frac{[ICl]^2}{[I_2][Cl_2]} = \frac{[H_2][ICl]^2}{[HCl]^2.[I_2]} = K_3 \qquad (2.21)$$

Genelde, bir reaksiyon 1 ve 2 gibi diğer iki reaksiyonun toplamı ise, son reaksiyonun denge sabiti 1 ve 2 reaksiyonlarının denge sabitlerinin çarpımıdır.

$$K_{son} = K_1.K_2 \qquad (2.22)$$

2.5 Denge Pozisyonu

Bir reaksiyon için denge sabitinin değerinin kullanımıyla, denge pozisyonunun hangi aşamada bulunduğunu açıklamak bakımından önemlidir. Bu da, reaktiflerin konsantrasyonlarının ürünlerin konsantrasyonlarından daha büyük

olduğunu, veya tam tersini belirtmekle olur. Gaz fazındaki H_2 ve Cl_2 arasındaki reaksiyon için;

$$H_2\,(g) + Cl_2\,(g) \rightarrow 2\,HCl\,(g) \qquad K_c = \left(\frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]}\right)_d \qquad (2.23)$$

Denge sabiti K' nın 25 ^{0}C' de $2{,}5.10^{33}$ mol/L gibi çok büyük bir değeri vardır. K' nın bu büyük değeri, dengede HCl konsantrasyonunun H_2 ve Cl_2 konsantrasyonlarıyla kıyaslandığında çok büyük olduğunu ifade eder. Diğer bir deyişle, reaksiyon neredeyse tamamlanmak üzeredir. Denge pozisyonunun sağa yakın olduğu söylenir ve reaksiyon için eşitlik bir okla yazılır.

Tam tersi olarak, suyun H_2 ve O_2' ye ayrışması sırasında denge sabiti 25 ^{0}C' de $1{,}7.10^{-41}$ mol/L gibi çok küçük bir değere sahiptir.

$$2\,H_2O\,(g) \rightarrow 2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \qquad K_c = \left(\frac{[H_2]^2.[O_2]}{[H_2O]^2}\right)_d \qquad (2.24)$$

Bu küçük değer, dengenin pozisyonunun sola yakın olduğunu ifade eder. Dengede H_2O konsantrasyonunun çok büyük, H_2 ve O_2' nin konsantrasyonları ise çok küçüktür. Bu nedenle, H_2O yerine H_2 ve O_2 ile başlarsak reaksiyon neredeyse tamamlanır. Bu da, dengede çok büyük bir H_2O konsantrasyonu demektir.

$$2\,H_2\,(g) + O_2\,(g) \rightarrow 2\,H_2O\,(g) \qquad K_c = \left(\frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2.[O_2]}\right)_d \qquad (2.25)$$

Suyun ayrışması sırasındaki denge sabitine K ayrışma ve suyun oluşması sırasındaki denge sabitine K oluşma dersek;

$$K_{oluşma} = \left(\frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2.[O_2]}\right)_d = \frac{1}{\left(\frac{[H_2O]^2}{[H_2]^2.[O_2]}\right)_d} = \frac{1}{K_{ayrışma}} \qquad (2.26)$$

eşitliğini elde ederiz.

Bir reaksiyonun denge sabiti ile o reaksiyonun zıt halinin denge sabitinin çarpımı bire eşittir ($K.K_{-1}=1$).

2.6 Reaksiyon Kesri (Q)

Denge sabitini, reaktiflerin ve ürünlerin başlangıç konsantrasyonlarını kullanarak, reaksiyonun hangi yönde devam edeceğini tahmin etmek için de kullanabiliriz. Belli miktarlarda H_2, I_2 ve HI' yı karıştırdığımızı kabul edelim. Dengeye ulaşıldığında HI miktarı artacak mı, yoksa azalacak mı? Bunu bir örnekle açıklamaya çalışalım.

Örnek 2.1 : $1{,}0.10^{-2}$ mol H_2, $1{,}0.10^{-2}$ mol I_2 ve $2{,}0.10^{-3}$ mol HI başlangıç konsantrasyonlarıyla 698 K' de 1 litrelik bir kaba yerleştirilirse, sistem dengeye ulaşırken; daha fazla HI' mı veya daha fazla H_2 ve I_2' mi oluşacaktır? ($K_c = 54{,}4$)

Çözüm :

Bu soruları cevaplamak için reaksiyon kesrini (Q) hesaplamalıyız. Q, denge sabiti ifadesiyle aynı şekle sahiptir. Fakat reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyonları denge konsantrasyonları değildir. İlk önce başlangıç konsantrasyonlarını kullanarak reaksiyon kesrinin değerini bulunur.

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2{,}0.10^{-3})^2\,mol^2L^{-2}}{(1{,}0.10^{-2})molL^{-1}.(1{,}0.10^{-2})molL^{-1}} = 0{,}040$$ değeri bulunur.

Daha sonra bulunan bu değeri K_c değeriyle karşılaştırınız.

$$K_c = \left(\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}\right)_d = 54.4$$

Q' nun K_c' den çok küçük olduğu görülmektedir. Reaksiyon kesrinin değeri K_c' ye eşit olana dek artırılmak istenirse, HI konsantrasyonu artırılmalı, H_2 ve I_2

konsantrasyonları azaltılmalıdır. Dolayısıyla girenlerin ve ürünlerin başlangıç konsantrasyonlarıyla başlanırsa, denge elde edilinceye kadar daha fazla HI oluşacağı tahmin edilir.

Şimdi aynı örneği HI konsantrasyonunu değiştirerek çözelim.

Örnek 2.2 : $1{,}0.10^{-2}$ mol H_2, $1{,}0.10^{-2}$ mol I_2 ve $2{,}0.10^{-1}$ mol HI başlangıç konsantrasyonlarıyla 698 K' de 1 litrelik bir kaba yerleştirilirse, sistem dengeye ulaşırken; daha fazla HI' mı veya daha fazla H_2 ve I_2' mi oluşacaktır? ($K_c = 54{,}4$)

Çözüm :

Reaksiyon kesri (Q);

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(2{,}0.10^{-1})^2 mol^2L^{-2}}{(1{,}0.10^{-2})molL^{-1}.(1{,}0.10^{-2})molL^{-1}} = 400$$ değeri bulunur.

Daha sonra bulunan bu değeri K_c değeriyle karşılaştırırsak; Q' nun K_c' den daha büyük olduğu görülmektedir. Dengeye ulaşmak için HI konsantrasyonu azaltılmalı, H_2 ve I_2 konsantrasyonları artırılmalıdır. Dengeye ulaşıncaya kadar daha fazla H_2 ve I_2 oluşur.

Aynı örneği farklı konsantrasyonlarda tekrar çözelim.

Örnek 2.3 : $1{,}0.10^{-2}$ mol H_2, $1{,}0.10^{-2}$ mol I_2 ve $7{,}38.10^{-2}$ mol HI başlangıç konsantrasyonlarıyla 698 K' de 1 litrelik bir kaba yerleştirilirse, sistem dengeye ulaşırken; daha fazla HI' mı veya daha fazla H_2 ve I_2' mi oluşacaktır? ($K_c = 54{,}4$)

Çözüm :

Reaksiyon kesri (Q);

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(7{,}38.10^{-2})^2 mol^2L^{-2}}{(1{,}0.10^{-2})molL^{-1}.(1{,}0.10^{-2})molL^{-1}} = 54{,}4$$ değeri bulunur.

Bulunan bu değeri K_c değerine eşittir. Dolayısıyla sistem dengededir ve HI, H_2, I_2 konsantrasyonlarında bir değişiklik olmaz.

Bu örnekler bize; reaktiflerin ve ürünlerin başlangıç konsantrasyonları bilinirse, reaksiyonların hangi yönde devam edeceğini tahmin etmemizin mümkün olacağını göstermektedir.

- Eğer $Q < K$ ise, dengeye ulaşıncaya kadar ürünlerin konsantrasyonları artar, reaktiflerin konsantrasyonları azalır,
- Eğer $Q > K$ ise, dengeye ulaşıncaya kadar reaktiflerin konsantrasyonları artar, ürünlerin konsantrasyonları azalır,
- Eğer $Q = K$ ise, reaktifler ve ürünler dengededir. Reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyonlarında bir değişiklik olmaz.

2.7 Heterojen Denge

Bütün maddelerin aynı fazda bulunduğu dengeye homojen denge denir. Bir çok denge katıları ve gazları, katıları ve sıvıları veya sıvıları ve gazları aynı anda bulundurur. Bu denge heterojen denge olarak adlandırılır. Örneğin, ısıtıldığı zaman kalsiyum oksit ve karbondioksit veren kalsiyum karbonatın ayrışması heterojen dengeye bir örnektir.

$CaCO_3\,(k) \rightleftharpoons CaO\,(k) + CO_2\,(g)$

Bu reaksiyon için denge sabiti;

$$K_c' = \left(\frac{[CaO][CO_2]}{CaCO_3} \right)_d \qquad (2.27)$$

şeklinde ifade edilir.

Saf bir katının belli bir hacimdeki molekül veya iyon sayısı sabittir ve değişmez. Dolayısıyla saf bir katının konsantrasyonu, litredeki molekül sayısı, sabittir ve saf katının miktarına bağlı değildir. Öyleyse, [CaO] ve [$CaCO_3$] sabittir. K'_c ifadesi yeniden düzenlenirse;

$$\frac{K'_c.[CaCO_3]}{[CaO]} = [CO_2]_d \qquad (2.28)$$

şeklinde olur. [$CaCO_3$] ve [CaO] sabit olduğundan;

$$\frac{K'_c.[CaCO_3]}{[CaO]} \equiv \text{sabit} = K_c \qquad (2.29)$$

şeklinde gösterilir. Dolayısıyla;

$$K_c = [CO_2]_d \qquad (2.30)$$

veya kısmi basınçlar cinsinden yazılırsa;

$$K_p = (P_{CO_2})_d \qquad (2.31)$$

şeklinde ifade edilir.

900 ^{0}C' de K_p = 1,04 atm iken, $CaCO_3$ kapalı bir kapta ısıtılırsa, CO_2 basıncı 1,04 atm olana dek CaO ve CO_2' ye ayrışır. Bundan sonra sistem dengededir ve $CaCO_3$, CaO ve CO_2 miktarları sabit kalır. Fakat, $CaCO_3$ atmosfere açık bir kapta ısıtılırsa, CO_2 dışarı yayılır ve asla 1,04 atm' lik bir kısmi basınca ulaşamaz. Bu durumda reaksiyon tamamlanmak üzeredir ve bütün $CaCO_3$, CaO' e ayrışır.

Aynı yorumlar saf sıvılar içinde doğrudur. Heterojen dengede yer alan saf sıvılar ve katılar, denge sabiti ifadesinde yer almaz.

2.8 Denge Etki Eden Faktörler (La Chatelier Prensibi)

Genellikle, bir denge reaksiyonundan elde edilecek ürünün miktarını nasıl artıracağımızı düşünürüz. Bu miktarın maksimum olması her zaman istenen bir durumdur. Örneğin, amonyağın hidrojen ve azottan elde edilmesi gibi.

N_2 (g) + 3 H_2 (g) → 2 NH_3 (g)

Mümkün olan en fazla amonyağı elde edebilmek için gerekli şartları ayarlamak önemlidir. Bir dengenin pozisyonu, yani dengedeki reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyonları, reaktiflerin ve ürünlerin başlangıç konsantrasyonları veya kısmi basınçları ile ve sıcaklıkla tespit edilir. La Chatelier Prensibi, reaktiflerin veya ürünlerin herhangi birisinin konsantrasyonunun değiştirildiğinde dengenin hangi yönde bozulacağını tahmin etmek için çok kullanışlıdır. La Chatelier Prensibi; bir sistemde dengeye etki eden faktörlerden herhangi birisi değiştirilirse, sistem değişikliği minimuma indirecek yönde tepki gösterir, şeklinde ifade edilir.

2.8.1 Konsantrasyonun Dengeye Etkisi

Konsantrasyon değişikliklerinin özel durumları için La Chatelier Prensibi; denge halindeki bir reaksiyonda ürünlerden veya reaktiflerden herhangi birisinin konsantrasyonunda değişiklik yapılırsa, denge durumu konsantrasyonda yapılan değişikliği azaltacak yönde değişir şeklinde ifade edilir. Örneğin, dengedeki;

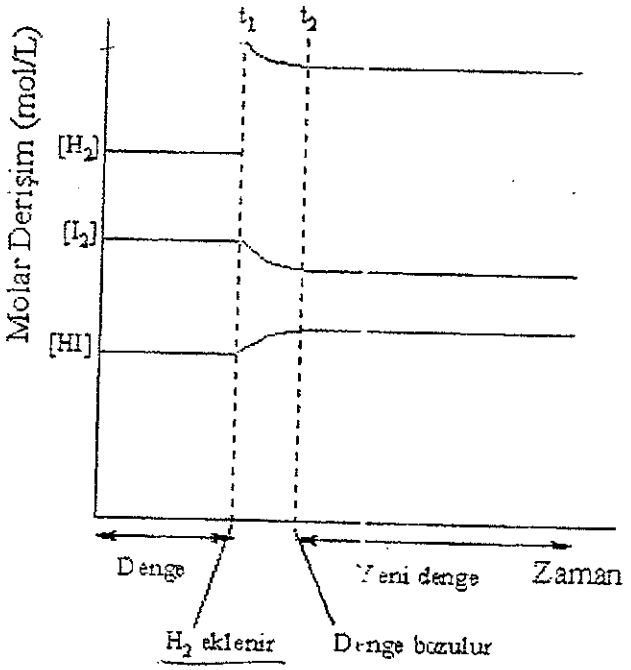
H_2 (g) + I_2 (g) → 2 HI (g)

Reaksiyonuna H_2 eklersek, H_2 konsantrasyonu artar ve denge bozulur. La Chatelier Prensibine göre, yeni dengede H_2' nin konsantrasyonu, orijinal

karışımdaki ne göre daha fazla olmasına karşın, H_2 ilavesinden sonraki miktara göre azdır. Bununla birlikte, dengenin düzenlenmesi konsantrasyondaki değişikliği tümüyle karşılamaz. Sistemde meydana gelen değişikliği özetlersek; H_2 eklenmesi dengenin durumunun sağa kaymasına neden olur. Bu eşitlik için;

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} \qquad (2.32)$$

şeklinde yazılır. H_2 eklenmesinden sonra. H_2 konsantrasyonu denge değerinden daha büyük çıkar. Bu yüzden, Q K' dan küçük olur. Denge yeniden kuruluncaya, yani Q = K oluncaya kadar [HI] artacak, $[H_2]$ ve $[I_2]$ azalacaktır. Benzer şekilde, dengedeki reaksiyondan H2 uzaklaştırılırsa, dengenin yeniden kurulması için daha fazla H_2 üretilir. Artan I_2 derişimi ve azalan HI derişimiyle yeni denge kurulur. Şekil 2.4' te dengedeki sisteme H_2 ilavesiyle dengenin bozulduğu ve yeni bir dengenin kurulduğu görülmektedir.



Şekil 2.4 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI$ reaksiyonuna H_2 eklenmesi

Bu reaksiyon karışımından H_2 uzaklaştırılmasının çok önemi olmasına karşın, ürünün uzaklaştırılmasından kaynaklanan denge değişiminin büyük pratik önemi vardır. Ürün uzaklaştırıldığında, diğer türlü tamamlanma olmadan dengeye ulaşan reaksiyon, burada tamamlanabilir. Bu durum, reaksiyon ürünlerinden bir tanesi gaz veya kolay buharlaşan bir madde olduğunda görülür. NaCl, H_2SO_4 (yoğunlaştırılmış) ile reaksiyona girdiğinde, denge sağa doğru kayar. Çünkü HCl karışımdan uzaklaşan gazdır.

$NaCl\ (k) + H_2SO_4\ (aq) \rightarrow HCl\ (g) + NaHSO_4\ (aq)$

Bu nedenle, HCl' nin denge konsantrasyonuna varılamaz ve reaksiyon hemen bunu tamamlamaya yönelir.

Bir kimyasal dengedeki konsantrasyon değişikliği deneyle gözleyebiliriz. Örneğin, Bir beher içerisinde $CoCl_4^{2-}$ iyonun sulu çözeltisi konulur. Bu çözelti, pembe renkli $Co(H_2O)_6^{2+}$ iyonları ile dengededir. Beher içine su eklendiğinde, denge sağa doğru kayarak mavi çözelti pembe olur.

$$CoCl_4^{2-}\ (aq) + 6\ H_2O \rightleftharpoons Co(H_2O)_6^{2-} + 4\ Cl^-$$

Mavi renk Pembe renk

Çözeltinin tamamıyla pembeye dönüşmesi için yeterli miktarda su eklenir. Konsantre Cl iyonlarının çözeltiye eklenmesiyle denge sola doğru kayar ve çözelti tekrar mavi olur. Pembe $Co(H_2O)_6^{2+}$ oluşması ekzotemik olduğundan, çözelti soğutulduğunda denge sağa, ısıtıldığında denge sola kayar.

2.8.2 Basıncın Dengeye Etkisi

Dengedeki bir sistemin basıncı iki yolla değişebilir;

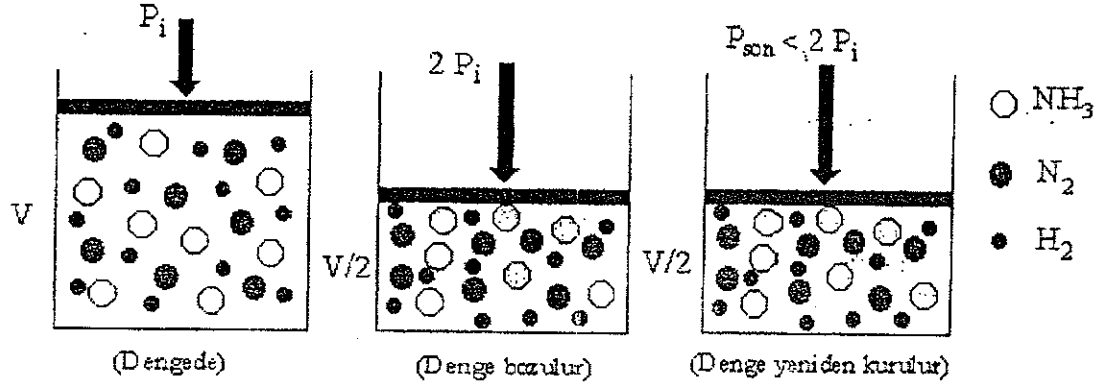
a) Reaksiyon kabının hacmini sabit tutarken, ürünle veya reaktifle reaksiyona girmeyen bir gaz eklemek. Toplam basınç artmasına karşın, reaktiflerin ve ürünlerin kısmi basınçları değişmez. Bu nedenle reaksiyona girmeyen bir gaz ekleyerek basıncı artırmanın dengenin durumu üzerine bir etkisi yoktur.

b) Toplam basıncın artması için reaksiyon kabının hacmini azaltmak. Bu durumda kısmi basınçlar, dolayısıyla reaktiflerin ve ürünlerin konsantrasyonları artar. Sistem dengede değildir ve yeni bir denge durumuna ulaşıncaya kadar reaksiyon oluşur.

Amonyak sentezi için Haber prosesinde yüksek basıncın kullanılmasına bakacak olursak;

$$N_2\,(g) + 3\,H_2\,(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3\,(g)$$

reaksiyonunun değişken hacimli bir kapta cereyan ettiğini ve dengenin kurulduğunu farz edelim (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Amonyak sentezinde basıncın dengeye etkisi

Gazın hacmini azaltmanın, dolayısıyla gazların kısmi basınçlarını ve konsantrasyonlarını (yani toplam basıncı) arttırmanın etkisi nasıl olur? La Chatelier prensibine göre, dengenin durumu basınç artışını azaltacak yönde değişir. Bu nedenle denge durumunda sağa ya da sola doğru değişimin basınç azalmasına neden olup olmayacağını bilmeliyiz. Çünkü basınç, verilen hacimdeki toplam molekül sayısıyla orantılıdır. Denge toplam molekül sayısını azaltacak yönde kayar.Bu reaksiyonda denge sağa doğru kayacaktır. Çünkü, 2 molekül ürün oluşması 4 molekül reaktifin yok olmasına ve böylece toplam molekül sayısının azalmasına yol açar. Basıncın artmasıyla, dengedeki amonyak miktarı artar. Amonyak sentezi için Haber işleminde 100-300 atm basınç kullanılır.

Şimdi C_2H_6' nın C_2H_4 ve H_2' ye ayrışmasını göz önüne alalım;

$C_2H_6\ (g) \rightarrow C_2H_4\ (g) + H_2\ (g)$

Sağ tarafta molekül sayısı daha fazladır. Basınç artışı dengeyi sola kaydırır. Yani basınç artışıyla dengedeki C_2H_4 ve H_2 miktarı azalır. Bu reaksiyon atmosfer basıncında uygulanır.

Basınç artışının gaz fazındaki dengeye etkisini şöyle özetleyebiliriz;

$$\text{Reaktiller} \underset{\text{Solda daha az molekül}}{\overset{\text{Sağda daha az molekül}}{\rightleftharpoons}} \text{Ürünler}$$

$H_2\ (g) + I_2\ (g) \rightarrow 2\ HI\ (g)$ reaksiyonunda olduğu gibi, toplam molekül sayısında değişiklik olmadan reaksiyon gerçeklemiyorsa, basınç değişiminin denge durumu üzerine etkisi olmaz.

2.8.3 Sıcaklığın Dengeye Etkisi

Basınç ve konsantrasyon değişimi denge durumunu etkileyebilirse de, denge sabitinin değerini etkileyemezler. Denge sabitinin değeri sıcaklığa bağlıdır. Aynı başlangıç konsantrasyonlarına sahip ürünler ve reaktifler için, sıcaklıktaki bir değişim denge durumunu değiştirir. Çünkü denge sabitinin değeri sıcaklıkla değişir. Dengede olan bir sisteme sıcaklığın etkisini yorumlayabilmek için, kimyasal tepkimenin termodinamik doğasının bilinmesi gerekir.

HI' nın H_2 ve I_2' den oluşması ekzotermik bir reaksiyondur.

$H_2\,(g) + I_2\,(g) \rightarrow 2\,HI\,(g) \underset{\leftarrow}{+E}$

Reaksiyon sağa doğru ilerlediğinde, ısı oluşurken enerji açığa çıkar. Bu da reaksiyon karışımının sıcaklığını yükseltir. La Chatelier prensibine göre sıcaklığın değişmesi, denge durumunun sıcaklık değişimini minimuma indirecek yönde değişmesine neden olur. Sıcaklık azalırsa, H_2 ve I_2 dengesi HI konsantrasyonunu artırarak sağa kayar. Çünkü, sıcaklığın düşürülmesi tepkimeye daha az enerji verilerek yapılan bir etkidir.Tepkime daha çok enerji verecek yöne, yani sağa doğru kendiliğinden kayarak yapılan etkiyi azaltacak yönde tepki gösterir. Sıcaklık artırılırsa, denge sola kayar. Sıcaklık yükselmesiyle dışarıdan verilen enerji La Chatelier prensibine göre, tepkimenin daha az enerji verecek şekilde yürümesine, yani tepkimenin sola kaymasına neden olur.

İki farklı sıcaklıktaki denge sabitini bilirsek aynı sonuca ulaşabiliriz. HI' nın H_2 ve I_2' den oluşması reaksiyonu için iki farklı sıcaklıkta K_c;

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 67{,}5 \quad , \quad 325\ ^0C\text{' de} \qquad (2.33)$$

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = 54{,}4 \quad , \quad 425\ ^0C\text{' de} \qquad (2.34)$$

şeklindedir. Görüldüğü gibi, artan sıcaklıkla K_c' nin değeri azalmıştır. Yani artan sıcaklıkla HI verimi azalmıştır.

2.8.4 Katalizörün Dengeye Etkisi

Katalizörün denge durumu üzerine bir etkisi yoktur. Sadece ileriye ve geriye doğru olan tepkimeyi hızlandırarak, dengenin daha kısa zamanda kurulmasına yardımcı olur. Aşağıdaki reaksiyonu inceleyecek olursak;

$2\ SO_2\ (g) + O_2\ (g) \rightleftharpoons 2\ SO_3\ (g) \qquad K_c = 2{,}8.10^2$ (1000 K' de)

Denge bir kere kurulduktan sonra, denge şartları değiştirilmedikçe ortamdaki SO', O2 ve SO3 miktarları değişmez. Tepkime dengeye ister katalizörsüz ve yavaş bir hızla gelmiş olsun, isterse homojen ya da heterojen bir katalizör yardımıyla ve hızlı olarak dengeye gelmiş olsun, dengedeki madde miktarları hep aynıdır. Başka bir ifadeyle, katalizör dengeye etki etmez, yani denge sabitinin değerine sayısal değerini değiştirmez. Öyleyse katalizör için şunları söyleyebiliriz;

- Katalizör tepkime mekanizmasını değiştirir ve tepkimenin daha düşük eşik enerjili bir mekanizma üzerinden yürümesini sağlar.
- Katalizör dengeye etki etmez, yani denge şartlarını değiştirmez.

Bu iki ifadeden şu sonuç çıkar: Denge konumu, tepkime mekanizmasına bağlı değildir. Diğer bütün şartlar sabit olduğu sürece, tepkimenin dengeye gelmek için izlediği mekanizmanın hiç önemi yoktur. Yani, dengedeki maddelerin derişimleri izlenen mekanizmaya bağlı değildir. Öyleyse, denge olayı kinetik bir olay değil, termodinamik bir olaydır.

2.9 Deneyin Yapılışı

Bu deneyde etanol ile asetik asit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu çalışılacaktır. Asetik asit ile etanol arasındaki reaksiyon;

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Şeklindedir. Bu reaksiyon için denge sabiti;

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[CH_3COOH][C_2H_5OH]} \qquad (2.35)$$

veya kısaltılmış olarak;

$$K = \frac{[Ester][Su]}{[Asit][Alkol]} \qquad (2.36)$$

şeklinde yazılabilir. Bir maddenin konsantrasyonu, n/V olduğuna göre;

$$K = \frac{\left(\frac{n_{Ester}}{V}\right)\left(\frac{n_{Su}}{V}\right)}{\left(\frac{n_{Asit}}{V}\right)\left(\frac{n_{Alkol}}{V}\right)} \qquad (2.37)$$

eşitliği yazılabilir. Bu eşitlikte gerekli işlemler yapılırsa;

$$K = \frac{n_{Ester} \cdot n_{Su}}{n_{Asit} \cdot n_{Alkol}} \qquad (2.38)$$

eşitliği elde edilir. Buradaki n' ler mol sayılarıdır.

Dengeye gelmesi için yeterince beklenmiş bir karışımdaki ester, su, asit ve alkolün mol sayıları belirlenebilirse, denge sabiti Eş. (2.38) yardımıyla hesaplanabilir.Denge sonunda kalan ya da oluşan asidin titre ederek, başlangıçta konulan reaktant miktarı bilinmesi şartıyla miktarlar hesaplanabilir.

9 tane temiz, kapaklı balon joje hazırlayınız. Balon jojeleri 1' den 9' a kadar işaretleyiniz. Her balon jojeye Tablo 2.1' de gösterilen miktarlarda maddeleri koyarak kapaklarını sıkıca kapatınız. Görüldüğü gibi, balon jojelerin bir kısmında

reaktant fazla, bir kısmında ürünler fazladır. Böylelikle dengeye her iki taraftan ulaşılması sağlanacaktır.

Tablo 2.1 Balon jojelere ilave edilmesi gereken madde miktarları (mL)

Balon Joje	3 N HCl	C_2H_5OH	CH_3COOH	$CH_3COOC_2H_5$ (Ester)	H_2O
1	5	-	-	5	-
2	5	-	-	3	2
3	5	-	-	2	3
4	5	4	1	-	-
5	5	3	2	-	-
6	5	2	3	-	-
7	5	1	4	-	-
8	5	-	1	4	-
9	5	1	-	4	-

5 mL HCl' de ne kadar su bulunduğunu bulabilmek için, ağırlığı önceden belirlenmiş bir tartım kabına 5 mL HCl koyarak tartınız. Diğer maddeler saf olduğundan ve yoğunlukları bilindiğinden tartmaya gerek yoktur. Balon jojeleri emniyetli bir yere koyarak bir hafta bekleyiniz. Bir hafta sonra her balon jojedeki çözeltiyi erlene alarak 0,5 N NaOH ile titre ediniz. Harcanan NaOH miktarlarını kaydediniz.

2.10 Sonuçların Değerlendirilmesi

a) Öncelikle her balon jojeye başlangıçta ilave edilen maddelerin mol sayıları hesaplanır. Örnek olarak 1 numaralı balon jojeyi alalım;

Balon joje-1' deki etanolün mol sayısı;

$$n_{alkol} = \frac{\rho.V}{MK} = \frac{0,79.5}{46} = 0,086 \text{ mol}$$

2 numaralı balon jojedeki suyun mol sayısı;

$$n_{toplam} = n_{2\ mL\ su} + n_{5\ mL\ 3N\ HCL} \quad (2.39)$$

$$n_{toplam} = n_{2\ mL\ su} + (W_{5\ ml\ çözeltinin\ ağırlığı} - W_{HCl'\ nin\ ağırlığı}/18) \quad (2.40)$$

$$n_{toplam} = \frac{\rho.V}{MK_{su}} + \frac{\left(W_{asit} - \frac{N_{HCl}.V_{HCl}.MK_{HCl}}{1000}\right)}{18}$$

$$n_{toplam} = \frac{1.2}{18} + \frac{\left(5,1 - \frac{3.5.36}{1000}\right)}{18}$$

$n_{toplam} = 0,364$ mol olarak 2 numaralı balon jojedeki suyun başlangıç miktarı belirlenir.

Not : Bir balon jojede 5 mL HCl bulunduğuna göre, her şişede Eş. (2.39)' ın 2. terimdeki hesaplanan değere eşit miktarda su vardır. Eğer yukarıdaki örnekte olduğu gibi, ayrıca su ilave edilmişse, suyun toplam mol sayısı bulunmalıdır. Örnekte 5 mL 3 N HCl' nin ağırlığı yerine alınan 5,1 g farazi bir değer olup, deney sırasında tartımla bulunmalıdır. Bütün balon jojelerdeki alkol, su, ester ve asit başlangıç mol sayıları benzer şekilde bulunabilir.

b) Her balon joje içindeki çözeltinin titrasyonundan sonra dengeye gelmiş çözelti içindeki asit mol sayıları hesaplanır. Örneğin, balon joje-3 için 50 mL 0,5 N NaOH harcandığını farz edelim;

$$n_{CH_3COOH} = n_{NaOH} - n_{HCl}$$

$$n_{CH_3COOH} = \frac{N_{NaOH}.V_{Harcanan}}{1000} - \frac{N_{HCl}.V_{HCl}}{1000}$$

$$n_{CH_3COOH} = \frac{0,5.50}{1000} - \frac{3.5}{1000} = 0,01 \text{ mol olarak bulunur.}$$

Not : HCl sisteme katalizör olarak konulduğunda, başlangıçta ilave edilen miktar hiç harcanmayıp, aynen kalacaktır. Bunun için harcanan NaOH' ın bir kısmı bu HCl' yi nötürleştirmek için kullanılır. Bütün bu işlemler tüm balon jojeler için tekrarlanır.

c) Her balon joje içindeki denge mol sayısını hesaplayınız?

d) Her balon joje içindeki karışımdaki maddelerin mol sayıları bulunduğuna göre, her balon joje için 9 tane ayrı K_c değeri hesaplayınız?

e) K_c değerlerinin ortalamasını alarak, bu deneyde çalışılan kondenzasyon reaksiyonunun K_c' si olarak not ediniz.

DENEY 3
İKİNCİ DERECEDEN BİR TEPKİMENİN HIZ SABİTİNİN BULUNMASI

3.1 Kimyasal Kinetik

Kimyasal kinetik, reaksiyonların hızlarını, mekanizmalarını ve hızlara etki eden faktörlerin nelerden ibaret olduğunu inceleyen fizikokimya' nın önemli bir dalıdır. Bir reaksiyon hızı, birim zamanda birim hacimde dönüşen maddenin mol sayısıdır. Zaman birim olarak saniye, dakika, saat, gün ve yıl alınabilir. Hangisinin alındığı belirtilmelidir. Reaksiyonların hızları gayet geniş limitler arasında değişir. Çoğu iyonlar arasındaki reaksiyonlar anidir. Hızların ölçülmesi güç ya da imkansızdır. Örneğin, hidrojen ve hidroksil iyonları veya klor ve gümüş iyonları arasındaki reaksiyonlar pratik olarak ani cereyan eder. Patlama reaksiyonlarda bu şekildedir. Bunların incelenmesi için özel metotlara ihtiyaç duyulur. Bazı anorganik ve çoğu organik reaksiyonlar yavaş oldukları için hızları incelenebilir. Reaksiyon hızı, reaksiyonda yer alan cisimlerin türüne bunların konsantrasyonlarına ve sıcaklığa bağlıdır. Reaksiyona giren maddelerin türü açısından incelendiğinde, bağ düzeninde bir değişiklik meydana gelmeyen reaksiyonların, sıcakta hızı genel olarak fazla, bağların koptuğu reaksiyonlar ise yavaştır. Bunları sırayla örnek verecek olursak,

$Fe^{2+}(aq) + Ce^{4+}(aq) \rightarrow Fe^{3+}(aq) + Ce^{3+}(aq)$

$CH_4 + 2\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$

reaksiyon esnasında konsantrasyon azalması olduğundan hız gittikçe azalır. Teorik olarak sıfıra düşmesi sonsuz zamanda olursa da, pratik olarak belli bir zaman sonra sona erdiği düşünülebilir.

Bazı reaksiyonların hızları, ilave maddelerle azaltılır veya artırılır. Bu gibi maddelere katalizör, reaksiyona da katalize edilmiş reaksiyon adı verilir.

Bazı reaksiyonlar ışığa karşı duyarlıdır. Işık enerjisi ile meydana getirilen reaksiyonlar ($3\ O_2 \rightarrow 2\ O_3$) veya hızlandırılan reaksiyonlar ($H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$) fotokimyasal reaksiyonlar diye adlandırılır.

Kimyasal reaksiyonların hızlarına etki eden faktörler; reaksiyona giren maddelerin türü, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizördür.

3.2 Reaksiyon Hızlarının Denel İncelenmesi

Reaksiyon hızlarını incelemek için kimyasal ve fiziksel yöntemlerden yararlanılır. Reaksiyon sabit sıcaklıkta yapılır ve bunun için bir termostat kullanılır. Kimyasal yöntemde belli konsantrasyonlu reaktiflerden hareket edilir ve reaksiyon sırasında belli zaman aralıklarında sistemden örnekler alınıp uygun bir analiz yöntemi kullanmak suretiyle konsantrasyon bulunur. Örneğin, sistemde asit varsa, bir bazla titrasyonu yapılır. Örneğin alınması ve titrasyonun yapılması için geçen süre içerisinde herhangi bir yolla reaksiyonun durdurulması gereklidir. Bunun için ya örnek birden bire soğutulup reaksiyon durdurulur, ya da geri titrasyon yöntemine baş vurulur. Örneğin asit olması halinde örnek belli miktarda ayarlı alkali içerisine konulur ve geri titrasyonla alkali fazlalığı bir asit ile titre edilip esas örnekteki miktarı bulunur. Buna bir örnek verilecek olunursa, etil asetatın sabunlaşma tepkimesinin hız sabiti daha sonra izah edileceği gibi ikinci derecedendir. Belli bir konsantrasyonda etil asetat ve sodyum hidroksit hazırlanır ve ikisi karıştırılır.

$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$

reaksiyon gereği asit meydana gelir. Erlenler hazırlanır ve her birine konsantrasyonu belli HCI konulur. Bunun üzerine belirli zaman aralıklarında karışımdan alınıp ilave edilir. NaOH ile titre edilir. NaOH hem hidroklorik asidi hem de reaksiyonda meydana gelen asidi titre eder. HCI konsantrasyon ve miktarını bildiğimizden asit konsantrasyonunun bulabiliriz. Bu verilerden de reaksiyon hız sabiti hesaplanabilir.

Fiziksel yöntemde sistemin uygun bir fiziksel özelliği seçilir ve reaksiyon sırasında bu özelliğin değişmesi incelenir. Örneğin, gaz reaksiyonlarında sabit hacimde basınç değişmesi, sabit basınçta hacim değişmesi tayin edilir. Bu yöntem likitlerde kullanılan dilatometrenin esasını oluşturur. Başka fiziksel yöntemlerden iletkenlik, kalorimetre, gravimetri, polarimetri, polaroğrafi, spektrometrik vb. yöntemler kullanılır.

3.3 Reaksiyon Hızlarına Konsantrasyonun Etkisi

Bir reaksiyonun olabilmesi için moleküllerin birbirleriyle temasta olması gerekir. Bu yüzden kimyasal reaksiyonların, reaksiyona giren tanecikler (atomlar, moleküller veya iyonlar) arasındaki çarpışmalara bağlı olduğu söylenebilir. Bu teoriye çarpışma teorisi denir. Bu teori, reaksiyon hızının reaksiyona giren molekül sayısına yani konsantrasyona bağlı olduğunu anlamamıza yardım eder. Reaksiyon hızlarının kantitatif incelenmesi 1850 yılında L.Wilhelmy tarafından yapılmıştır. Bu ilk çalışmalar sayesinde reaksiyon hızlarının reaktanların konsantrasyonlarına göre nasıl gösterilebilecekleri deneysel olarak saptanmış, molekülarite ve mertebe kavramları ortaya çıkmıştır.

Reaksiyonların Molekülarite ve Mertebesi :

Şöyle bir reaksiyon düşünelim;

$$aA + bB + ... \rightarrow kK + lL + ...$$

Bu reaksiyon hızı;

$$-\frac{dC}{dt} = k.C_A^a.C_B^b... \qquad (3.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada; C_A, C_B, ... A, B, ... reaktanların konsantrasyonlarıdır. k bir orantı katsayı olup hız sabiti veya spesifik hızdır. (-) işareti zaman arttıkça hızın azaldığını gösterir.

Bu reaksiyonun birinci tarafında bulunup, aynı zamanda reaksiyona giren molekül, atom veya iyon sayısına reaksiyonun molekülaritesi denir. Bir molekül reaksiyona girmişse bir moleküllü (mono moleküller veya unimoleküller) denir. Örneğin,

Radyum → Radon + Helyum ($Ra \rightarrow Rn + He$)

reaksiyonu unimolekülerdir. Eğer iki molekül reaksiyona girmişse iki moleküllü veya bimoleküler denir. Örneğin,

$2\,HI \rightarrow H_2 + I_2$

Eğer reaksiyona katılan molekül sayısı üç ise üç moleküllü veya trimoleküller denir. Örneğin,

$2\,NO + O_2 \rightarrow 2\,NO_2$

gibi. Daha yüksek moleküllü reaksiyonlar bilinmemektedir. Kantitatif bakımdan reaksiyonlar mertebeye göre sınıflandırılmışlardır.

Bir reaksiyonun reaksiyon hızının bağlı olduğu konsantrasyon terimleri sayısına mertebe denir. Yukarıdaki reaksiyonda konsantrasyonların üstleri toplamı $n = a +$

b + ... reaksiyonun mertebesini verir. Radyumun bozunma hızı = k.[Ra] ile verilir ve birinci mertebeden bir moleküllü reaksiyondur. Hidrojen iyodürün parçalanma hızı = k .$[HI]^2$ olup, ikinci mertebeden ve iki moleküldür. Azot oksidin oksidasyon hızı = k.$[NO]^2$.$[O_2]$ ile verilmiş olup, üçüncü mertebeden ve üç moleküllü bir reaksiyondur. Buradaki örneklerle mertebe molekülariteye eşittir fakat bazı hallerde mertebe molekülariteden farlıdır. Örneğin,

$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_2H_5OH$

Etil asetatın hidrolizi iki moleküllü birinci mertebeden bir reaksiyondur. Çünkü reaksiyon hızı k.$[CH_3COOC_2H_5]$ bağıntısına göre, sadece etil asetatın konsantrasyonuna bağlıdır.

3.4 Tepkime Hızı

Reaksiyona giren maddelerin veya oluşan ürünlerin birinin derişiminin birim zamandaki değişmesine reaksiyon hızı denir. Genel ifade şu şekildedir,

$$\text{Tepkime hızı} = -\frac{dC_{(\text{giren})}}{dt} = \frac{dC_{(\text{ürün})}}{dt} \qquad (3.2)$$

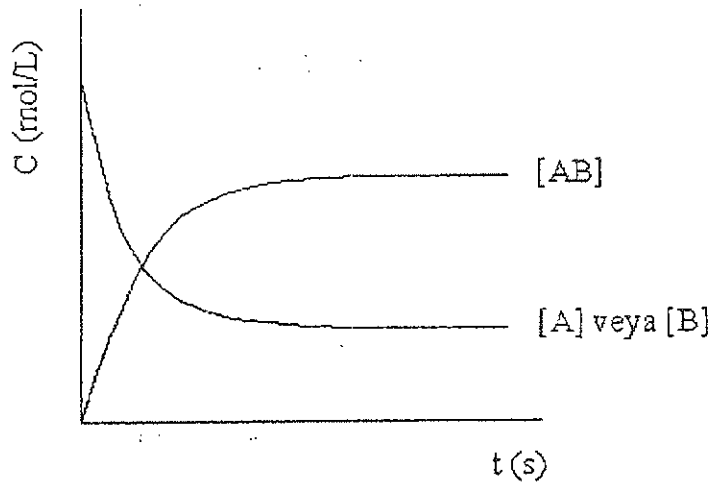
$$A_2\,(g) + B_2\,(g) \rightarrow 2\,AB\,(g) \qquad (3.3)$$

eşitliği için,

$$\text{AB'nin oluşma hızı} = \frac{d[AB]}{dt} \qquad (3.4)$$

$$\text{A'nın bozunma hızı (bh)} = \text{B'nin bh} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \qquad (3.5)$$

Eş. (3.3) için, C-t arasında grafik çizilecek olursa, zamanla A ve B azalırken, AB artmaktadır.



Şekil 3.1 A_2 (g) + B_2 (g) → 2 AB (g) reaksiyonunun C-t grafiği

3.5 Reaksiyonun Mekanizması

Bir reaksiyonun olabilmesi için taneciklerin çarpışması gerekir. Çarpışmalar sonunda kimyasal bağlar yeniden düzenlenir ve böylece yeni maddeler meydana gelir. Örneğin, asidik çözeltide çok çabuk meydana gelen reaksiyonu düşünürsek,

$$5\ Fe^{2+}\ (aq) + MnO_4^-\ (aq) + 8\ H^+\ (aq) \rightarrow 5\ Fe^{3+}\ (aq) + Mn^{2+}\ (aq) + 4\ H_2O$$

birinci tarafta 14 iyon reaksiyona girmektedir. Bütün bu iyonların bir anda reaksiyona girmeleri düşünülecek olursa; bu 14 iyonun aynı anda birbirleriyle çarpışmaları gerekir ki, bu da bir çok nedenden dolayı imkansızdır.

Bazı reaksiyonlar tek adımda meydana gelir. Örneğin,

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$$

reaksiyonunda olduğu gibi. Ama çoğu reaksiyonlar bir çok adımda meydana gelir. Örneğin, N_2O_5' in ayrışması şu adımları izler;

$N_2O_5 + N_2O_5 \rightarrow N_2O_5^* + N_2O_5$ hızlı

$N_2O_5^* \rightarrow NO_2 + NO_3$ hızlı

$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$ yavaş

$NO + NO_3 \rightarrow 2\ NO_2$ hızlı

O halde, karmaşık bir reaksiyonu daha basit adımlarla meydana geldiğini düşünmek gerekir. İşte bu basit reaksiyonlar sırasına reaksiyon mekanizması denir. Bir reaksiyon mekanizmasındaki en yavaş reaksiyon hızını belirleyen adımdır. Mekanizma ise deneme sonucu bulunur.

3.6 Birinci Mertebeden Reaksiyonlarda Hız Eşitliği

A → B + C şeklinde bir reaksiyon düşünelim. Tek moleküllü olan bu reaksiyonun herhangi bir t anındaki hızı, A' nın bu andaki konsantrasyonu C_A ile doğru orantılıdır.

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1.[A] = k_1.C_A \qquad (3.6)$$

Birinci mertebeden reaksiyon hız sabiti k_1, konsantrasyona bağlı olmayıp, sadece sıcaklığa bağlıdır. t = 0 anında, yani başlangıçta, A maddesinin konsantrasyonu a, herhangi bir t anında a'nın değişen miktarı x olsun

	A	→	B	+	C
Başlangıçta t = 0	a		-		-
Herhangi bir t anında	a-x		x		x

Reaksiyon hızı,

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1.(a-x) \qquad (3.7)$$

ifadesi ile verilir. A' nın kaybolma hızı, ürünün oluşma hızına eşit olduğundan yukarıdaki ifade yazılır. Bu eşitlik düzenlenirse;

$$\frac{dx}{a-x} = k_1.dt \qquad (3.8)$$

bunun entegrali alınırsa;

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = \int_0^t k_1.dt$$

$$-\ln(a-x) = k_1.t + sabit \qquad (3.9)$$

t = 0 anında x = 0 olduğundan , sabit = -ln a olur. Bu da ifadede yerine konulursa,

$$-\ln(a-x) = k_1.t + \ln a$$

$$k_1 = \frac{1}{t}.\ln\frac{a}{a-x} \qquad (3.10)$$

veya

$$k_1 = \frac{2,303}{t}.\log\frac{a}{a-x} \qquad (3.11)$$

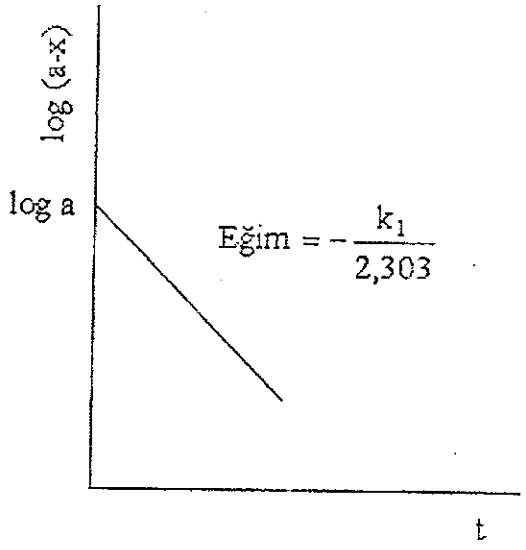
eşitliği elde edilir. Değişik t zamanlarında x değerleri ölçülür ve sonunda absise t değerleri, ordinata da log (a-x) değerleri konulduğunda bir doğru elde edilir (Şekil 3.2).

Elde edilen doğrunun eğimi;

$$\text{Doğrunun eğimi} = -\frac{k_1}{2,303} \qquad (3.12)$$

bağıntısıyla verilir.

t= 0' a karşılık gelen ordinat değeri log a' yı verir. Böyle bir doğrunun elde edilmesi reaksiyonun birinci mertebeden olduğunu gösterir ve eğimden Eş. (3.12) yardımıyla k_1 hız sabiti bulunur.



Şekil 3.2 log (a-x)-t arasındaki grafik

3.7 Yarılanma Süresi

Alınan maddenin konsantrasyonunun yarıya düşmesi için geçen zamana yarılanma süresi denir. Ya $t_{1/2}$ *ya da* τ *ile gösterilir.* Birinci mertebe reaksiyon için daha önceden,

$$k_1 = \frac{1}{t}.\ln\frac{a}{a-x} \qquad (3.10)$$

veya

$$k_1 = \frac{2,303}{t}.\log\frac{a}{a-x} \qquad (3.11)$$

eşitlikleri verilmişti. Alınan maddenin konsantrasyonunun yarıya düştüğü anda, x = a/2' dir. Bu değeri Eş. (3.10)' da yerine koyarak, $t = \tau$ *al*ırsak, yarılanma süresi için yeniden düzenlenirse;

$$k_1 = \frac{1}{\tau}.\ln\frac{a}{a-\frac{a}{2}}$$

$$k_1.\tau = \ln\frac{a}{a-\frac{a}{2}} \qquad (3.13)$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0,693}{k_1} \qquad (3.14)$$

eşitliği elde edilir. Birinci mertebe reaksiyonlar için buradan şu sonuç çıkar; yarılanma süresi konsantrasyona bağlı değildir.

Örnek 3.1: Zaman birimi gün alınarak Rn → Ra + He reaksiyonun hız sabiti k_1 = 0,1812 gün^{-1} olarak veriliyor;

a) Yarılanma süresini,

b) Radonun % 80' ninin bozunması için geçen süreyi bulunuz?

Çözüm :

a) Eş. (3.14)' ten yarılanma süresi bulunur.

$\tau = \frac{0,693}{k_1} = \frac{0,693}{0,1812} = 3,82$ gün olarak yarılanma süresi bulunur.

b) Eş. (3.11)' ten % 80' ninin bozunması için geçen süre bulunur.

$$k_1 = \frac{2,303}{t}\log\frac{a}{a-x}$$

$$0,1812 = \frac{2,303}{t}\log\frac{1}{1-0,80}$$

t = 8,88 gün olarak bulunur.

3.8 Hız Sabitinin Birimi

Bahsedilmesi gereken önemli bir konuda hız sabitlerinin birimleridir. Hız sabitlerinin birimleri reaksiyon türüne bağlıdır.

$$k = -\frac{dC.dt}{[Kons.]^{(a+b+c+...)}} \qquad (3.15)$$

olduğuna göre birinci mertebeden bir reaksiyon için k' nın birimi;

$$\frac{\frac{mol}{L.s}}{\frac{mol}{L}} = s^{-1}$$

ikinci mertebeden bir reaksiyon için ise;

$$\frac{\frac{mol}{L.s}}{\frac{mol^2}{L^2}} = mol^{-1}.L.s^{-1}$$

olarak bulunur.

Birinci mertebeden reaksiyonlar için $a-x = c_t$ ve $a = c$ alınarak,

$$k_1 = \frac{2,303}{t}.\log\frac{c_0}{c_t} \qquad (3.16)$$

eşitliği yazılabilir.

Ayrıca homojen gaz reaksiyonlarında, bir gazın termik disosiyasyonunda başlangıç basıncı P_0, son basınç P_A ise, $a-P_0$ ile $(a-x)$ ise P_A ile orantılıdır. Hız sabiti;

$$k_1 = \frac{2,303}{t}.\log\frac{P_0}{P_A} \qquad (3.17)$$

şeklinde olur.

Birinci mertebeden bir reaksiyonun hız sabitini bulmak için iki farklı zamandaki konsantrasyon oranını tayin etmek yeterlidir. Konsantrasyonlar yerine bunlarla orantılı herhangi bir miktar alınabilir. Örneğin, bir esterin hidrolizinden açığa çıkan asidin NaOH ile titre edildiğini düşünelim. V_∞ hidrolizin tam olduğundaki

NaOH hacmi, V de herhangi bir andaki hacmi ise, V_∞-V farkı hidroliz olmamış ester konsantrasyonu ile orantılıdır. Birinci mertebe bir reaksiyon için;

$$k_1 = \frac{2,303}{t}.\log\frac{V_\infty}{V_\infty - V} \qquad (3.18)$$

eşitliği yazılabilir.

Örnek 3.2 : Ahşap arkeolojik eserden elde edilen karbonun 1 gramındaki kadar 7,00 $^{14}_{6}C$ sayımı vermektedir. Bu eserin yaklaşık olarak yaşı nedir? ($^{14}_{6}C$' un yarı ömrü 5770 yıl)

Çözüm :

N_0 başlangıçta yani t_0 zamanındaki madde miktarı, N ise t zamanındaki madde miktarını göstermek üzere;

$$\log\frac{N_0}{N} = \frac{k.t}{2,303} \qquad (3.19)$$

eşitliği yazılabilir. Yarılanma süresi veya yarı ömrü (t1/2 veya τ) geçen madde de;

$\tau = \frac{0,693}{k} \Rightarrow k = \frac{0,693}{\tau} = \frac{0,693}{5770} = 1,20.10^{-4}$ yıl^{-1} olarak k bulunur.

Yeni kesilmiş bir ağaçta, $^{14}_{6}C$' un 1 gramı dakikada 15,3 bozunma verdiğinden, eserin yaşı Eş. (3.19)' dan;

$$\log\frac{N_0}{N} = \frac{k.t}{2,303}$$

$$\log\frac{15,3}{7,00} = \frac{(1,20.10^{-4}\text{ yıl}).t}{2,303}$$

t = 6520 yıl olarak bulunur.

Örnek 3.3 : Bir ağacın gövdesinin orta kısmından alınan bir örnek, 1 gram

karbon başına dakikada 10,8 $^{14}_{6}C$ sayımı, aynı ağacın dış kısmından alınan bir örnek ise, 1 gram karbon başına dakikada 15,3 $^{14}_{6}C$ sayımı vermektedir. Bu ağaç kaç yıllıktır? ($^{14}_{6}C$ 'un yarı ömrü 5770 yıl)

Çözüm :

$$\tau = \frac{0,693}{k} \Rightarrow k = \frac{0,693}{\tau} = \frac{0,693}{5770} = 1,20.10^{-4}$$

$$\log\frac{N_0}{N} = \frac{k.t}{2,303}$$

$$\log\frac{15,3}{10,8} = \frac{(1,20.10^{-4}\,\text{yıl}).t}{2,303}$$

t = 2903 yıl olarak bulunur.

Örnek 3.4 : N_2O_5' in homojen gaz fazdaki ayrışması şu şekildedir;

$$2\,N_2O_5 \longrightarrow 2\,N_2O_4 + O_2$$
$$\Downarrow$$
$$NO_2$$

sabit hacimli bir kapta 45°C de zamanın fonksiyonu olarak N_2O_5' in basıncı ölçülmüş ve şu sonuçlar bulunmuştur;

Zaman (dakika)	N_2O_5' in basıncı (mm Hg)
0	348
10	247
20	192
60	60
120	10

reaksiyonun birinci mertebeden olduğunu gösteriniz.

Çözüm :

Hacim sabit olduğuna göre birinci mertebeye hız bağıntısı;

$$\ln \frac{P}{P_0} = -k_1.t \qquad (3.20)$$

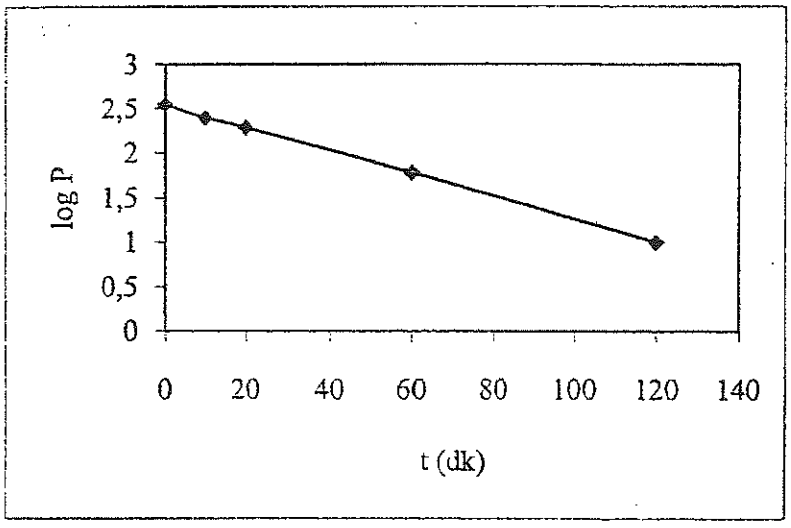
veya

$$\log P = \log P_0 - \frac{1}{2,303}.k_1.t \qquad (3.21)$$

yazılır. Deneysel verilerden çizelge düzenlenirse;

Zaman (dakika)	N_2O_5' in basıncı (mm Hg)	Log P
0	348	2,5416
10	247	2,3927
20	192	2,2833
60	60	1,7781
120	10	1,0000

elde edilir. Bu sonuçlardan log P = f(t) grafiği çizilirse;



Eş. (3.12)' den;

$$\text{Eğim} = -\frac{k_1}{2{,}303}$$

$k_1 = 0{,}030\ dk^{-1}$ bulunur.

Bu değer Eş. (3.21) bağıntısından da hesaplanabilir.

$$\log P = \log P_0 - \frac{1}{2{,}303}.k_1.t$$

Eş. (3.21) düzenlenirse;

$$k_1 = 2{,}303.\frac{1}{t}(\log P_0 - \log P)$$

şeklini alır. Bu eşitlikten bulunan değerler;

Zaman (dakika)	k_1
10	0,0343
20	0,0297
60	0,0293
120	0,0296

şekildedir. Bu değerlerin ortalaması alınırsa, $k_1 = 0{,}031\ dk^{-1}$ olup, grafik yolla bulunanla hemen hemen aynıdır.

3.9 İkinci Dereceden Reaksiyonlar

İkinci derece bir reaksiyon;

A + B → Bir veya birkaç ürün

şeklinde gösterilebilir. Burada hemen belirtelim ki, stokiometrik ölçü mertebeyi belirlemez.

Örnek 3.5 : t = 0 anında, A ve B' nin konsantrasyonları a ve b, herhangi bir t anında her bir maddenin reaksiyona giren mol sayısı da x olsun. Buna göre, ikinci dereceden bir reaksiyonun hız sabiti ifadesini bulunuz?

Çözüm :

Herhangi bir t anında A ve B' nin konsantrasyonları (a-x) ve (b-x)' dir. Reaksiyon hızı;

$$\frac{dx}{dt} = k_2.(a-x).(b-x) \qquad (3.22)$$

eşitliği ile verilir. Bu eşitliğin integrali alınırsa;

$$\int \frac{dx}{(a-x).(b-x)} = k_2.\int dt \qquad (3.23)$$

şeklinde olur. Bu eşitliği çarpanlarına ayırırsak;

$$\frac{1}{(a-x).(b-x)} = \frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{(b-x)}$$

(b-x) (a-x)

$$\frac{1}{(a-x).(b-x)} = \frac{A.(b-x)+B.(a-x)}{(a-x).(b-x)}$$

$$1 = A.(b-x)+B.(a-x)$$

$$A.b - A.x + B.a - B.x = 1$$

$A.b + B.a - (A + B).x = 1$ denkleminden

$A + B = 0$ ise $A = -B$ olur.

$A.b + B.a = 1$' de $A = -B$' yi yerine koyarsak;

$-B.b + B.a = 1$

$B(a - b) = 1$ ve buradan;

$$B = \frac{1}{(a-b)} \text{ ve } A = -\frac{1}{(a-b)}$$

olarak bulunur. Bu değerleri başlangıç denkleminde yerine koyarsak;

$$\frac{A}{(a-x)}.dx + \frac{B}{(b-x)}.dx = k_2.dt$$

$$\int \frac{-\frac{1}{(a-b)}}{(a-x)}.dx + \int \frac{\frac{1}{(a-b)}}{(b-x)}.dx = k_2.\int dt$$

$$\frac{1}{(a-b)}.\ln(a-x) - \frac{1}{(a-b)}.\ln(b-x) = k_2.t + c$$

$$\frac{1}{(a-b)}.\ln\frac{(a-x)}{(b-x)} = k_2.t + c$$

t = 0' da x = 0 olduğuna göre;

$$c = \frac{1}{(a-b)}.\ln\frac{a}{b}$$

Bu sonucu denklemde yerine koyarsak;

$$\frac{1}{(a-b)}.\ln\frac{(a-x)}{(b-x)} = k_2.t + \frac{1}{(a-b)}.\ln\frac{a}{b}$$

$$\frac{1}{(a-b)}.\left[\ln\frac{(a-x)}{(b-x)} - \ln\frac{a}{b}\right] = k_2.t$$

$$\frac{1}{(a-b)}.\ln\frac{b.(a-x)}{a.(b-x)} = k_2.t \qquad (3.24)$$

bulunur. Bu bağıntıyı farklı şekilde yazarsak;

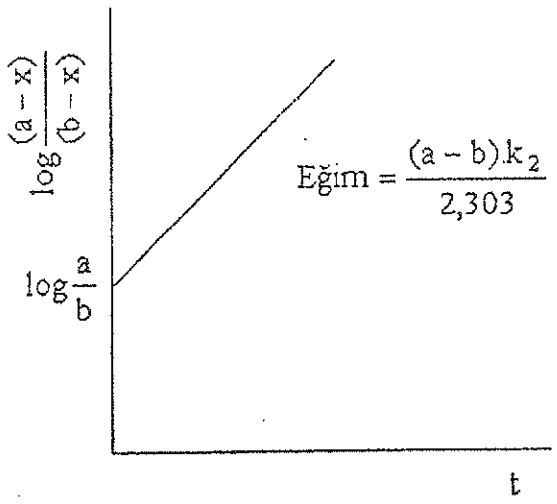
$$\log\frac{(a-x)}{(b-x)} = \frac{(a-b).k_2.t}{2{,}303} + \log\frac{a}{b} \qquad (3.25)$$

veya

$$t.k_2 = \frac{2{,}303}{(a-b)}.\log\frac{b.(a-x)}{a.(b-x)} \qquad (3.26)$$

Çeşitli t zamanlarında x ölçülür ve eğer a ve b bilinirse;

$\log\frac{(a-x)}{(b-x)}$ ile t arasındaki grafik çizilir. Çizilen grafik ikinci derece reaksiyon için bir doğru şeklinde olur.



Doğrunun eğimi;

$$\text{Eğim} = \frac{(a-b).k_2}{2,303}$$

olarak elde edilir. Eğimden hız sabiti k_2 bulunur.

3.10 Deneyin Yapılışı

Etil asetatın sodyum hidroksit ile sabunlaşması tepkimesinin hızı, titrasyon yöntemi ile belirlenir. Tepkime sırasında dönüşen miktarlar birbirine eşdeğer olduğundan (kaç mol sodyum hidroksit harcanmışsa o kadar etil asetat harcanır) homojen tepkime karışımlarından belli zamanlarda alınan örneklerdeki sodyum hidroksit miktarı ayarlı asit çözeltisi ile titre edilerek bulunabilir. Ancak sabunlaşma tepkimesi çok hızlı olduğundan, titrasyon sırasındaki değişmenin (tepkimenin sürmesinin) sonuca etkisini önlemek için örnek belirli hacim ve derişimdeki asit çözeltisi içine alınarak tepkime durdurulur ve bazla titre edilerek hesaplara geçilir. Bu tür titrasyonlara geri titrasyonlar adı verilir.

Deneme şu şekilde yapılır: Damıtılmış su kullanılarak N/60' lık etil asetat çözeltisi, N/40 ve N/20' lik sodyum hidroksit çözeltileri ile N/20' lik hidroklorik asit çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltilerin kesin derişimleri bilinmelidir. Yani çözeltiler ayarlanmış olmalıdır.

İki tane temiz ve kuru balon joje (250 mL' lik alınır). Bir pipet veya mezür ile bu balonlardan birine 250 mL N/60' lık etil asetat çözeltisi, diğerine de 250 mL N/40' lik sodyum hidroksit çözeltisi konulur. Ağızları kapatılır. Bir termometre yardımı ile deneyin yapıldığı oda sıcaklığı ölçülür. Tepkime hızı sıcaklıkla değiştiği için tepkimenin hangi sıcaklıkta yapıldığı bilinmelidir.

7 tane temiz ve kuru erlen alınır. Her birine 25 mL N/20' lik hidroklorik asit çözeltisinden konulur ve üzerilerine 2-3 damla fenolftaleyn indikatörü damlatılır. Her şey hazır olduktan sonra 1 L' lik temiz ve kuru bir balon alınır ve 250 mL' lik balonlarda hazır bekleyen etil asetat ve sodyum hidroksit ara vermeden bu balonda birbirine katılır ve zaman kaydedilir (duyarlı çalışmalarda sodyum hidroksit çözeltisinden balonda kalan kısım asitle titre edilmek üzere bir kenarda saklanmalıdır. Aksi taktirde estere eklene gerçek baz miktarı ve bunun sonucu olarak da bazın başlangıç derişimi (a) azda olsa yanlış tayin edilmiş olur).

Baz ve ester çözeltilerinin birbirlerine katılmalarından 5 dakika sonra karışımdan 50 mL' lik bir örnek alınarak erlen de hazır bulunan 25 mL N/20' lik HCl çözeltisinin üzerine boşaltılır. Erlendeki asidin bir kısmı ile çözeltideki NaOH' in tamamı nötralleşir. Fazla asit N/20' lik NaOH ile renk pembeye dönünceye kadar titre edilir.

Aynı işlemler sabunlaşmanın başlamasında 10, 15, 20, 25, 30, 35. dakikalar için tekrarlanır.

3.11 Verilerin Değerlendirilmesi

Verilerin değerlendirilmesini örnek bir hesaplama ile yapalım.

Hazırlanan çözeltiler	Kesin normalite
1/60 N $CH_3COOC_2H_5$	$16{,}6.10^{-3}$ mol/L
1/20 N HCl	0,051 mol/L
1/20 N NaOH	0,049 mol/L
1/40 N NaOH	0,024 mol/L

Örneğin alındığı zaman (dakika)	Asidin geri titrasyonda harcanan miktarı (mL)
3	15,6
10	17,4
20	18,7
30	19,8
45	20,5

Hesaplamanın Yapılışı :

a) 1/40 N NaOH' in başlangıç derişimi a ve /60 N etil asetatın başlangıç derişimi b ise;

$$a = \frac{24.10^{-3}}{2} = 12{,}0.10^{-3} \text{ N sodyum hidroksit}$$

$$b = \frac{16{,}6.10^{-3}}{2} = 8{,}3.10^{-3} \text{ N etil asetat}$$

Eşit hacimdeki iki çözelti karıştırıldığı için derişimler yarıya düşmüştür.

b) t anında tepkime karışımındaki baz derişimi (a-x = B) ve ester derişimi (b-x = E)' in bulunması;

t = 3 dakika sonunda 50 mL tepkime karışımından alınarak 1/20 N NaOH ile titre edilir. Eşit miktarda asit harcandığından;

$mes_{(1/20\ N\ HCl)} = mes_{(1/40\ N\ NaOH)} + mes_{(1/20\ N\ NaOH)}$ (titrant)

eşitliği yazılır. Bu eşitlik düzenlenirse;

$mes_{(1/40\ N\ NaOH)} = mes_{(1/20\ N\ HCl)} - mes_{(1/20\ N\ NaOH)}$ (titrant)

şeklini alır. Burada değerler yerine konulursa, B 3 dakika sonunda ortamdaki baz derişimini göstermek üzere;

$50.N_{(1/40\ N\ NaOH)} = 25.0{,}051_{(1/20\ N\ HCl)} - 15{,}6.0{,}049_{(1/20\ N\ NaOH)}$ (titrant)

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten B değeri hesaplanırsa;

$N = 10{,}4.10^{-3}$ mol/L bulunur.

N = a-x idi. Buradan;

$x = 12{,}0.10^{-3} - 10{,}4.10^{-3} = 1{,}6.10^{-3}$ mol/L bulunur.

Esterin derişimi ise E = b-x' den;

$E = 8{,}3.10^{-3} - 1{,}6.10^{-3} = 6{,}7.10^{-3}$ mol/L bulunur. Elde edilen sonuçlarla;

$$\log\frac{a-x}{b-x} = \log\frac{10{,}4.10^{-3}}{6{,}7.10^{-3}} = 0{,}1903$$

olarak bulunur. Benzer hesaplamalar 10, 20, 30 ve 45. dakikalar için tekrarlanır ve aşağıdaki tablo düzenlenir:

t (dk)	Baz derişimi (a-x) mol/L	Ester derişimi (b-x) mol/L	$\log\frac{a-x}{b-x}$
3	$10,4.10^{-3}$	$6,7.10^{-3}$	0,1903
10	$8,7.10^{-3}$	$5,0.10^{-3}$	0,2405
20	$6,9.10^{-3}$	$3,2.10^{-3}$	0,3324
30	$6,2.10^{-3}$	$2,6.10^{-3}$	0,3838
45	$5,7.10^{-3}$	$2,0.10^{-3}$	0,4548

Bu tablonun 1. ve 4. sütunları (t ile $\log\frac{a-x}{b-x}$) grafiğe geçirilirse, elde edilen doğrunun eğimi;

$$\text{Eğim} = \frac{(a-b).k_2}{2,303}$$

buradan;

$$k_2 = \frac{\text{eğim}.2,303}{(a-b)}$$

ikinci derece tepkimenin hız sabiti hesaplanır.

Örnek 3.6 : 0,01 mol etil asetat, 0,01 mol sodyum hidroksit ile sabunlaştırılıyor. 5 dakika sonra 0,00245 molün reaksiyona girdiği titrasyon ile bulunuyor.

a) Yarılanma süresini bulunuz?

b) Reaksiyon pratik olarak birinci dereceden sayılabilir mi?

c) Asetat ve potasyum hidroksit çözeltilerinin konsantrasyonlarının aynı ve 1 N olması halinde yarılanma süresini hesaplayarak, asetatın zamana göre molarite bağıntısını veriniz?

Çözüm :

$CH_3COOCH_3 + KOH \rightarrow CH_3OH + CH_3COOK$

a) Eş. (3.26) ile çözebiliriz.

$$t.k_2 = \frac{2,303}{(a-b)}.\log\frac{b.(a-x)}{a.(b-x)}$$

x = ½ alındığında;

$$t_{1/2}.7 = -\frac{2,303}{(10-1)}.\log\frac{10.\left(1-\frac{1}{2}\right)}{1.\left(10-\frac{1}{2}\right)} = -\frac{2,303}{7.9}.\log\frac{10}{19}$$

$t_{1/2}$ = 0,0102 saniye

c) Reaksiyon çok hızlıdır. KOH konsantrasyonunun sabit kaldığı kabul edilmekle büyük hata yapılmaz. Reaksiyon birinci derecedendir.

$\frac{dx}{dt} = 10.k.(1-x)$ yazılabilir.

K′ = 10 ve k = 70 alınarak birinci dereceden bir reaksiyon için yarılanma süresi;

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693}{70} = 0,00990 \text{ saniye}$$

hata % 3' ten daha azdır.

c) a = b = 1 alındığında yarılanma süresi için;

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2.a} = \frac{1}{7.1} = 0,1428 \text{ saniye}$$

sonuç yukarıdakinden tamamen farklıdır.

Soru 3.1 : İkinci dereceden bir reaksiyonda a = b olması halinde hız sabiti ifadesini türetiniz?

Soru 3.2 : Sıfırıncı mertebeden bir reaksiyon varmıdır? İzah ediniz.

Soru 3.3 : A ve B arasında gerçekleşen reaksiyonda elde edilen bazı sonuçlar aşağıda gösterilmiştir. Hız sabitini yazarak, hız sabitini hesaplayınız?

[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	Hız (mol/L.s)
$1,4.10^{-2}$	$2,3.10^{-2}$	$7,90.10^{-9}$
$2,8.10^{-2}$	$4,6.10^{-2}$	$5,92.10^{-8}$
$2,8.10^{-1}$	$4,6.10^{-2}$	$5,92.10^{-6}$

Soru 3.4 : A + 2 B → 2 Z reaksiyonunda, çeşitli A veB konsantrasyonlarında Z' nin oluşma hızı aşağıda verilmiştir:

[A] (mol/L)	[B] (mol/L)	Hız (mol/L.s)
$3,5.10^{-2}$	$2,3.10^{-2}$	$5,0.10^{-7}$
$7,0.10^{-2}$	$4,6.10^{-2}$	$2,0.10^{-6}$
$7,0.10^{-2}$	$9,2.10^{-2}$	$4,0.10^{-6}$

$V = k.[A]^{\alpha}.[B]^{\beta}$ eşitliğinde α ve β değerleri ile k hız sabiti değeri nedir?

Soru 3.5 : Birinci mertebe bir reaksiyonda reaksiyonun yarılanma süresine % 99 ulaşmak için gerekli zaman ne kadardır?

Soru 3.6 : 600 K' de bir maddenin bozunma hız sabiti 3,72.10-5 s-1 olarak verildiğine göre,

a) Reaksiyonun yarılanma süresini hesaplayınız?

b) Madde 600 K' de 3 saat ısıtıldıktan sonra bozunmadan kalan miktarı yüzde kaçtır?

DENEY 4

TRAUBE STALOGNOMETRESİ İLE YÜZEY GERİLİM VE PARAKOR TAYİNİ

4.1 Yüzey Gerilim

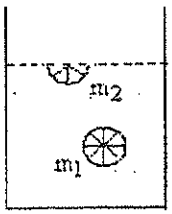
Sıvıları meydana getiren moleküller türlerine göre birbirleri üzerinde çekim etkisi gösterirler. Bir sıvının kendi molekülleri arasında var olan bu kohezyon adı verilir. Moleküller arasındaki bu çekim kuvvetine de kohezyon kuvvetleri denir. Kohezyon kuvvetleri, molekülleri birbirine doğru yaklaştırmak ister. Örneğin, bir kağıt veya cam üzerinde bir yağmur veya civa damlasının küre şeklinde durması moleküller arasındaki kohezyon kuvvetlerinden dolayıdır.

Birbirinin aynı olmayan iki maddenin molekülleri arasındaki çekime adezyon, çekimin neden olduğu kuvvete ise adezyon kuvveti adı verilir. Örneğin, su ile cam arasındaki çekim adezyon kuvvetlerinden ileri gelmektedir.

Moleküller arasındaki uzaklık arttıkça kohezyon kuvvetleri azalmakta ve 2σ ile gösterilen bir açıklıktan sonra moleküllerin birbiri üzerine olan etkileri yok sayılacak oranda azalmaktadır. Bu duruma göre, sıvı içerisindeki her bir molekülün çevresinde komşu moleküllerin çekim kuvvetlerinin var olduğu bir etki kümesinin bulunduğunu düşünebiliriz. Bu kürenin yarıçapı σ ile gösterilmekte ve ortalama olarak 10^{-7} cm mertebesinde olduğu kabul edilmektedir. Bu durumda sıvı içerisindeki bir m_1 molekülüne komşu molekül kuvvetlerinin etkili olduğu en uzak moleküllerin etkime küreleri, m_1 molekülünün etkime küresine teğet olanıdır. İşte bu nedenden dolayı, sıvı içerisinde bulunan m_1 molekülü her yönde çekim kuvvetlerinin etkisi altında

kalacak, fakat sıvının yüzeyine yakın ya da yüzeyde bulunan moleküllere etki eden kuvvetler simetrik olmayacaktır.

Sıvının içinde bulunan m_1 molekülü diğer moleküller tarafından simetrik bir şekilde tamamen sarılmıştır ve çekilmektedir. Sıvı yüzeyinde bulunan m_2 molekülünün sıvı içerisinde bulunan alt yarısı sıvının diğer moleküllerinin çekim etkisi altında kaldığı halde, üst yarısı buharın, havanın veya herhangi bir gaz molekülünün çekim etkisi altındadır.



Sıvı üzerindeki gaz moleküllerinin sayısı (vakum halinde bu sıfırdır) aynı hacimdeki sıvı moleküllerinin sayısından çok daha az olacağından, gaz moleküllerinin sıvı moleküllerinin etki küresinde olma ihtimali daha azdır. Bu açıklamaların sonucu olarak, m_2 molekülünün sıvı içerisine doğru daha büyük bir kuvvet bileşkesi ile çekilmesi gerekecektir.

Sıvı içerisine doğru daha fazla çekilen sıvı molekülleri birbirlerine doğru daha çok yaklaşacaklar ve sıvı yüzeyinin küçülmesine neden olacaklardır. Bu durum adeta yüzeyde bir molekül zarı oluşturacaktır. Bu zar gerek içeriden dışarıya, gerekse dışarıdan içeriye doğru etki eden kuvvetlere karşı oldukça büyük bir direnç gösterir.

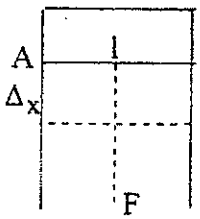
Bir sıvının yüzeyini genişletmek için, o yüzeyi meydana getiren moleküllerin arasına sıvının iç kesiminden gelen yeni moleküllerin girmesi gerekir. Bu olay sonunda bir iş yapılır ve genişlemiş böyle bir yüzeyin, gerilmiş bir yay gibi, potansiyel enerjisi artar. Yüzeyin kararlı olarak dengede durabilmesi için genişlemeden meydana gelen potansiyel enerjini minimum olması gerekir. Bunu gerçekleştirebilmek için sıvı yüzeyi minimum düzeyde bir alana sahip olmaya çalışır. Sıvı damlaları yüzeylerini minimum yapabilmek için küre şeklini alırlar.

Çünkü küre, verilen bir hacme ait en küçük yüzeye sahip olan bir geometrik şekildir.

Sıvı yüzeyinde 1 cm uzunluğa isabet eden kuvvete yüzey gerilim denir. Birimi din/cm' dir. Eğer yüzey gerilim, sıvı yüzeyinin 1 cm^2'sinin potansiyel enerjisi olarak ifade edilirse, birimi erg/cm^2 olarak alınmalıdır.

Sıvıları gazlardan ayıran en önemli özellik yüzey gerilimdir. Bir sıvının yüzey gerilimi sıvıyı toplamaya çalışan molekülleri birbirine doğru çekerek bir sıvı ve gaz ortak yüzeyi meydana getirmeye çalışan özellik olarak kabul edilebilir.

Bir tel çerçeve, içerisinde hareket edebilen oynak bir tel ile birlikte sabun çözeltisine batırılıp çıkarıldığı zaman, çerçeve üzerinde sabun filmi (zarı) meydana gelir. Bu zar küçülmek isteyeceğinden A telini mümkün olduğu kadar yukarı çeker. Fakat bu oynak tel üzerindeki halkacığa küçük bir ağırlık takılarak tele bir F kuvveti uygulanırsa zar genişler.



Zarın genişlemesi iç kısımlardaki moleküllerin yüzeye çıkması demektir. Bu olay bir iş gerektirir. Oynak tele uygulanan F kuvveti bu işin yapılmasında kullanılır. Yüzeydeki her bir molekül içeriye doğru bir çekimin etkisi altında olduğundan, bu moleküllerin ε ile ifade edilen bir potansiyel enerjisi vardır. Sıvı yüzeyinin 1 cm^2'sinde n tane molekül bulunuyorsa, bu alanda bulunan moleküllerin tamamının toplam potansiyel enerjisi;

$$n \cdot \varepsilon = \gamma \qquad (4.1)$$

Öyleyse sıvı yüzeyini 1 cm^2 genişletmek için γ kadar bir iş yapılması gerekecektir. γ, her sıvı için aynı şartlarda sabit bir değer alır ve buna yüzey gerilim sabiti adı verilir. Şekildeki F kuvveti, genişliği *l* olan zarı Δx kadar

uzattığına ve çerçevenin alt ve üst tabakasında iki zar tabakası bulunduğuna göre, sonuçta zar yüzeyinin genişlemesi; $2\,l\,.\,\Delta x$ m^2 genişlemede γ kadar iş yapıldığına göre zarın genişlemesiyle yapılan iş; $\gamma\,.\,2\,l\,.\,\Delta x$ kuvveti Δx uzaklığı boyunca etki ettiğine göre bu iş;

$$\gamma\,.\,2\,l\,.\,\Delta x = F\,.\,\Delta x \qquad (4.2)$$

Buradan da; $\gamma = F / 2\,l$ elde edilir. Bu eşitlikte γ' nün birimi din/cm' dir.

Bu duruma göre, γ yüzey gerilim sabiti, sıvı yüzeyinin 1 cm^2 uzunluğuna rastlayan kuvvet olarak tanımlanabilir.

4.2 Yüzey Gerilimin Ölçülmesinde Kullanılan Yöntemler

Yüzey gerilimin ölçülmesinde kullanılan yöntemleri aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1- Koparılma veya halka metodu,

2- Kılcal olaylar ve kapiler yükselme metodu,

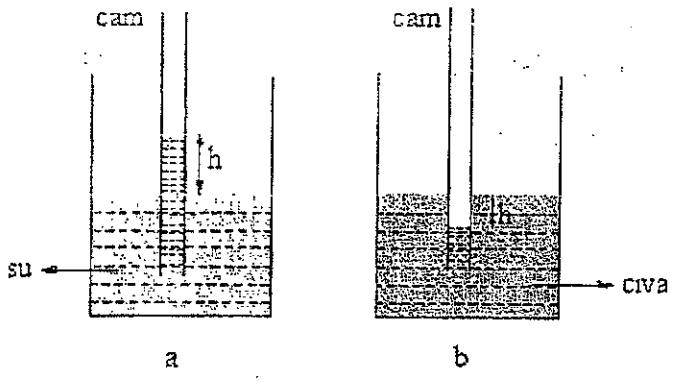
3- Damla ağırlığı veya damla sayımı metodu.

4.2.1 Koparılma veya Halka Yöntemi

Sıvı yüzeyindeki ince bir halkayı yüzeyden koparmak için gereken kuvvet terazi ile ölçülür. Bu kuvvet halkayı sıvı yüzeyinde tutan yüzey gerilim kuvvetine eşit yazılır ve buradan yüzey gerilim hesaplanır.

4.2.2 Kılcal olaylar ve Kapiler Yükselme Yöntemi

Bir kapiler (kılcal) boru bir sıvı içine batırılınca, sıvı boru içerisinde yükselir veya alçalır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 a- Islatan sıvı, b-Islatmayan sıvı

Bir sıvının kendi molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerine kohezyon kuvvetleri denir. Sıvı molekülleri ile kılcal borunun molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerine de adezyon kuvvetleri denir. Bir sıvının bir kılcal boru içerisinde yükselmesi veya alçalması, adezyon ve kohezyon kuvvetlerine bağlıdır. Temas açısı 90^0' den küçükse sıvı boruyu ıslatıyor demektir ve konkav menisküs elde edilir. Temas açısı 90^0' den büyükse sıvı boruyu ıslatmıyor demektir ve konveks menisküs elde edilir.

Kabaca bir sıvının yüzey gerilimini ölçmek için, yarı çapı (r) bilinen bir kılcal cam boru o sıvıya daldırılır ve sabit tutulur. Sıvı yüzey gerilim dolayısıyla bir (h) düzeyine kadar yükselir (ıslatmayan bir sıvı için alçalır). Sıvının yoğunluğu (ρ) ve yer çekim ivmesi (g) bilindiğine göre;

$$\gamma = \frac{1}{2} g.h.r.\rho \qquad (4.3)$$

eşitliğinden yüzey gerilim hesaplanır.

4.2.3 Damla Ağırlığı veya Damla Sayımı Yöntemi

Yöntemin temeli, kılcal bir borudan düşen damlanın kütlesinin (mg) tam düşme anında borunun çevresindeki sıvının yüzey gerilim kuvvetine eşit olması ilkesine dayanır.

$$2 \pi r \gamma = mg \quad \Rightarrow \quad \gamma = mg / 2 \pi r \tag{4.4}$$

Yapılan çalışmalar yukarıdaki formül yerine;

$$\gamma = F\, mg / r \tag{4.5}$$

bağıntısının daha uygun olduğunu göstermiştir. Burada F, borunun yarı çapı ile doğru, düşen damla hacminin küp kökü ile ters orantılıdır.

Her ne kadar büyük damlalar için F = 1/2 π = 0.153 alınabilirse de, laboratuar çalışmalarında daha iyi sonuçlar elde edebilmek için damla ağırlığı metodu geliştirilerek Troube stalognometreleri yapılmıştır. geliştirilerek Troube stalognometresi ile yüzey gerilim saptanması bir karşılaştırma sıvısı yardımıyla yapılır. Buna göre aynı stalognometreden damlatılan sıvıların yüzey gerilimleri;

$$\gamma_1 = F_1 \frac{m_1 . g}{r} \tag{4.6}$$

$$\gamma_2 = F_2 \frac{m_2 . g}{r} \tag{4.7}$$

ρ_1 ve ρ_2 sıvıların yoğunlukları, V_1 ve V_2 damla hacimleri olmak üzere;

$$m_1 g = V_1 \rho_1 \tag{4.8}$$

$$m_2 g = V_2 \rho_2 \tag{4.9}$$

eşitlikleri yukarıdaki denklemlerde yerine konup, iki denklem oranlanırsa;

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{F_1 . V_1 . \rho_1}{F_2 . V_2 . \rho_2} \tag{4.10}$$

eşitliği elde edilir. Düşen damlaların hacimleri birbirinden pek farklı değilse $r/V^{1/3}$ faktörü hemen hemen sabit varsayılacağından $F_1 = F_2$ alınarak;

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{V_1 \cdot \rho_1}{V_2 \cdot \rho_2} \qquad (4.11)$$

eşitliği elde edilir. Stalognometreden akıtılan sıvı hacimleri birbirine eşit olacağına göre düşen damla sayıları n_1 ve n_2 alınırsa;

$$V_1 = V / n_1$$

$$V_2 = V / n_2$$

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{n_2 \cdot \rho_1}{n_1 \cdot \rho_2} \qquad (4.12)$$

eşitliği elde edilir.

4.3 Yüzey Gerilimin Sıcaklıkla Değişimi

Ronalt Van Eotvös, molar yüzey enerjisi olarak adlandırılan $\gamma\,(m/\rho)^{2/3}$ teriminin kritik sıcaklığa kadar sıcaklığın doğrusal bir fonksiyonu olduğunu bularak;

$$-\frac{\delta}{\delta T}\left[\gamma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}}\right] = k \qquad (4.13)$$

eşitliğini önermiştir

k, Eotvös sabitidir ve asosiye olmamış sıvılar için yaklaşık 2,12' dir. Eşitliğin negatif olması, sıcaklığın artması ile yüzey gerilim enerjisinin azalacağını gösterir.

$$-\left[\gamma_2\left(\frac{M}{\rho_2}\right)^{\frac{2}{3}} - \gamma_1\left(\frac{M}{\rho_1}\right)^{\frac{2}{3}}\right] = k.(t_2 - t_1) \qquad (4.14)$$

γ_1, γ_2, t_1 ve t_2 değerleri biliniyorsa, k Eotvös sabiti hesaplanabilir.

Molekülleri assosiye olan sıvılar için M yerine α.M alınmaktadır. Burada α, sıvının assosiyasyon derecesidir.

$$\left[\gamma_2\left(\frac{\alpha.M}{\rho_2}\right)^{\frac{2}{3}}-\gamma_1\left(\frac{\alpha.M}{\rho_1}\right)^{\frac{2}{3}}\right]=2{,}12.(t_2-t_1) \qquad (4.15)$$

Bu eşitlikten α çekilirse;

$$\alpha=\frac{2{,}12(t_2-t_1)}{\gamma_2\left(\frac{M}{\rho_2}\right)^{\frac{2}{3}}-\gamma_1\left(\frac{M}{\rho_1}\right)^{\frac{2}{3}}} \qquad (4.16)$$

bulunur.

Bu eşitlikte t_1 yerine herhangi bir t sıcaklığı; t_2 yerine de sıvının kritik sıcaklığı alınırsa, kritik sıcaklıkta $\gamma_k = 0$ olacağından;

$$\gamma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}}=k(t_2-t_1) \qquad (4.17)$$

çok geniş aralıklarında yapmış oldukları araştırmalara dayanarak W. Ram Say ve J. Shield bu denklemin aşağıdaki şekilde daha doğru sonuçlar verdiğini bulmuşlardır.

$$\gamma\left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}}=k(t_k-6-t) \qquad (4.18)$$

Bu denkleme göre yüzey gerilim kritik sıcaklıktan 6 ^{0}C önce sıfır olmaktadır. Eğer bu bağıntı $\gamma(M/\rho)^{2/3}$ ile t arasında bir grafik çizilirse elde edilen doğrunun eğiminden k sabiti hesaplanabilir.

Ramsay ve Shield denklemi, kritik sıcaklığın altındaki sıcaklıklarda deneye uyan sonuçlar vermesine rağmen, kritik sıcaklıktan 6 ^{0}C önce sıfır olması ve kritik noktada negatif değer vermesi gerçeğe uymamaktadır. Bu mahsuru ortadan kaldırmak için Katayama aşağıdaki bağıntıyı önermiştir.

$$\gamma\left(\frac{M}{\rho_s - \rho_b}\right)^{\frac{2}{3}} = k(t_k - t) \qquad (4.19)$$

ρ_s : Sıvının yoğunluğu,

ρ_b : Buharın yoğunluğu' dur.

Daha sonraları Sugden, Van der Waals teorisine dayanarak aşağıdaki denklemi vermiştir.

$$\gamma = \gamma_0\left(1 - \frac{t}{t_k}\right)^{\frac{6}{5}} \qquad (4.20)$$

γ_0 : Herhangi bir sabittir.

Mc. Leod, yüzey gerilimi ile sıvının ve buharın yoğunlukları arasında;

$$\gamma = c\,(\rho_s - \rho_b)^4 \qquad (4.21)$$

eşitliğinin geçerli olduğunu bulmuştur.

Bu denklemden, çok önemli kullanım alanları olan parakor hesaplamalarında yararlanılır.

Sugden, yukarıda verilen Mc. Leod denklemini;

$$c^{\frac{1}{4}} = \frac{\gamma^{\frac{1}{4}}}{\rho_s - \rho_b} \qquad (4.22)$$

şeklinde gösterdi ve bu eşitliğin her iki tarafını mol kütlesi ile çarparak;

$$|P| = M.c^{\frac{1}{4}} = \frac{M.\gamma^{\frac{1}{4}}}{d_s - d_b} \qquad (4.23)$$

eşitliğini buldu.

$|P|$: Sıvı molekülün parakorudur.

Düşük sıcaklıklarda ρ_s yanında ρ_b yok sayılacak olursa;

$$|P| = M.c^{\frac{1}{4}} = \frac{M}{d_s}.\gamma^{\frac{1}{4}} \qquad (4.24)$$

eşitliği elde edilir. Molar hacim bağıntısına göre, $M/\rho_s = \overline{V}_m$ olduğundan parakor;

$$|P| = V_m.\gamma^{\frac{1}{4}} \qquad (4.25)$$

eşitliği ile yazılabilir. A ve B sıvıları göz önüne alınırsa;

$$\frac{|P|_A}{|P|_B} = \frac{\overline{V}_{m(A)}.\gamma_A^{\frac{1}{4}}}{\overline{V}_{m(B)}\gamma_B^{\frac{1}{4}}} \qquad (4.26)$$

Sugden; molar parakorun, atom ve yapı parakorlarının toplamına eşit olduğunu göstermiştir. Genellikle organik moleküllerin açık formüllerinde görülen yapı ve atomal parakorlar toplanarak, molekül parakorları elde edilmekte ve bundan yararlanılarak molekül yapıları aydınlatılmaktadır (Tablo 4.1).

Tablo 4.1 Bazı atomların parakor değerleri

Atom	|P|	Atom	|P|	Atom	|P|
C	4,8	O	20,0	Üçlü halka	16,7
H	17,1	Cl	54,3	Dörtlü halka	11,6
N	12,5	Çift bağ	23,2	Altılı halka	6,1
P	37,7	Üçlü bağ	46,6	Naftalin halkası	12,1

4.3.1 Yüzey Gerilimin Sıcaklığa Bağlılığı

Sıvıların yüzey gerilimi, sıcaklık artıkça küçülür. Sıcaklık kritik sıcaklığa yaklaştıkça yüzey gerilim ölçülemeyecek kadar küçülür. Nihayet kritik sıcaklıkta sıvının yüzey gerilimi sıfırdır. Sıvının sıcaklığı artınca, moleküllerin termik

hareketleri çoğalır ve bundan dolayı molekülleri sıvının içine doğru çeken kuvvetlerin etkisi azalır. Yüzey gerilimin azalma nedeni budur.

Parakor : Sıvının moleküler hacmini ölçer.

$$[P] = M.S^{\frac{1}{4}} = \frac{M.\gamma^{\frac{1}{4}}}{\rho_s - \rho_b} \qquad (4.27)$$

Burada, S bir sabit ve M sıvının mol kütlesidir. Molar refraksiyonda olduğu gibi parakor da molekül yapısının aydınlatılmasında kullanılabilir. Teorik olarak parakorun hesabı, atom gruplarının ve bağların ölçülmüş parakorlarının toplanmasıyla bulunur.

4.4 Çözeltilerin Yüzey Gerilimi

Bir çözeltinin yüzey gerilimi, çözünen maddeye bağlıdır. Çözünen maddenin etkisi başlıca iki türlü olabilir:

1- Çözünen madde çözücünün yüzey gerilimini artırır. Bu artış çözünenin derişimine bağlıdır. Bu artışın miktarı fazla değildir. Yüzey gerilimini artıran maddeler; kuvvetli elektrolitler, sakkaroz, siklohekzan ve anilindir.

2- Çözünen madde çözücünün yüzey gerilimini azaltıyorsa, bu azalma iki türlü olmaktadır:

a- Yavaş azalma,

b- Hızlı azalma.

Suda elektrolit olmayan maddeler ve zayıf elektrolitler yüzey gerilimini yavaş bir şekilde azaltırlar. Çözünen madde derişimi artıkça yüzey gerilim yavaş yavaş bir

azalma gösterir. Suda sabunlar, yağ asitleri, sülfon asitleri ve sülfonatlar ise yüzey gerilimini hızla azaltırlar.

Çözünenin derişimi biraz artınca yüzey gerilim ani olarak azalır. Derişim fazla yükselirse dahi durumu değiştirmez. Suda çok az çözününce, suyun yüzey gerilimi (oda sıcaklığında) 72 din / cm' den, 30 din / cm düşer.

Bir çözeltinin yüzey geriliminin derişimle değişimine (ρ_γ / ρ_c) denirse;

$$q = \frac{c}{RT}\left(\frac{\rho_\gamma}{\rho_C}\right) \qquad (4.28)$$

q : 1 cm^2 başına yüzeyde bulunan fazla mol sayısı.

Yani çözünen madde asıl çözelti ile onun yüzeyi arasında öyle dağılmıştır ki, yüzeyde 1 cm^2 başına q mol madde fazlalığı vardır.

1- ~~kalinde~~ (ρ_γ / ρ_c) pozitif ~~demektir~~ çözünen madde yüzey gerilimini artırıyor ve q negatif olur. Yani yüzeyde madde fazlalığı yok, tersine madde eksikliği vardır.

2- (ρ_γ / ρ_c) negatif ise, çözünen madde yüzey gerilimini azaltıyor ve q pozitif olur. Yani çözünen madde daha çok yüzeyde birikmiştir. Yüzeyde madde fazlalığı vardır. Bu gibi maddelere yüzey aktif maddeler denir. Sabunlar ve deterjanlar bu gruba girer.

Yağ asitleri (karboksilli asitler) suda çözününce suyun yüzey gerilimini önemli ölçüde azaltırlar. Yağ asidinin polar bir ucu (karbonil ucu) vardır. Bu grubun suya ilgisi çok olup, hidrofil denir. Yağ asidinin öteki ucu ise HC zinciri olup, suya ilgisi yoktur. Buna da hidrofob denir. Eğer HC zinciri çok uzun değilse, karbonil grubu sayesinde yağ asidi biraz çözünebilir. Suyun yüzeyinde, karbonil

grupları çözünebilir. Fakat HC grupları çözünemez ve yüzeyin üstünde bulunurlar. Sulu çözeltinin içinde HC zinciri sanki rahatsız olur (serbest enerjileri yüksek olur) ve kolayca yüzeyin dışına çıkarlar. Yani bir madde sıvının yüzey gerilimini azaltıyorsa, sıvının yüzeyi o madde tarafından kaplanır. Bu durumda q pozitiftir.

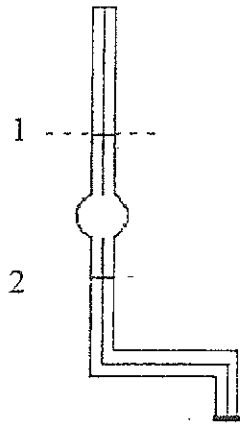
4.5 Yüzey Adsorpsiyonu

Bir çözeltide bir madenin içteki konsantrasyonu ile yüzeydeki konsantrasyonu birbirinden farklıdır. Sıvı kendi yüzey enerjisini küçültmeye çalışır. Bu ise yalnızca yüzeyi küçültmekle değil, eğer çözünmüş madde moleküllerini yüzeye çekmekle yüzey gerilim küçülüyorsa, çözünmüş maddenin moleküllerini yüzeye çekerek sağlanır. Yüzey tabakasındaki bu konsantrasyon değişikliğine yüzey adsorpsiyonu denir.

4.6 Deneyin Yapılışı

Stalognometreyi kromik asit ve saf su ile temizledikten sonra, saf su ile doldurarak toplama kabına taktık. Saf su 1 çizgisinden 2 çizgisine ulaşıncaya kadar, kaç damla düştüğü sayılır (Şekil 4.2).

Stalognometri kuruttuktan sonra, aynı işlemi % 10, % 25 , % 50' lik etil alkol; % 10, % 25 ve % 50' lik sek. butanol; % 10, % 25 ve % 50' lik isopropil alkol; teknik etil alkol; % 100' lik butanol; $CHCl_3$ ve benzen için tekrarladık. Her ölçümü üç defa tekrarlayarak verileri not ettik. Ölçümde madde değiştirirken, stalognometreyi saf su ile yıkayıp kuruttuktan sonra işlem yaptık.



Şekil 4.2 Damla sayma metoduyla yüzey gerilim ölçümünde kullanılan Stalognometre

Deneysel Veriler :

Bileşik	Yoğunluk (ρ) g/mL 20 ^{0}C' de	Yüzey Gerilim (γ) din/cm 20 ^{0}C' de
Etil alkol (% 95' lik)	0,7890	22,75
Sek. butanol (% 80' lik)	0,8098	24,60
İsopropil alkol (% 100' lik)	0,7860	21,70
$CHCl_3$	1,4832	27,14
Benzen	0,8786	28,85
H_2O	1,0000	72,80

DENEY 5

ÇÖZÜNME ENTALPİSİNİN BELİRLENMESİ

5.1 Çözünme

Katı maddeler uygun sıvı maddeler içinde çözünebilirler. İki maddenin birbiri içinde homojen bir şekilde karışması olayına çözünme denir. Genellikle karışan maddelerden çok miktarda olana maddeye çözücü, az miktarda olana da çözünen denir. Çözünme ile katı maddeyi oluşturan atom, atom grubu veya iyonlar arasındaki enerji miktarında değişmeler meydana gelir.

Katı maddeyi oluşturan tanecikler genelde, sıvı ve gaz hale nazaran birbirlerine daha yakındır ve aralarında belirli bir çekim kuvveti vardır. Bu karşılıklı etkilerden dolayı, katı maddenin tanecikleri (atom, iyon veya atom grupları) arasında düzenli bir yapı oluşmaktadır. Bu nedenle bu yapının bozulması için belirli miktarda bir enerjiye ihtiyaç vardır.

Bir maddenin çözücü içerisinde çok veya az miktarda çözünebilmesi özelliğine çözünürlük denir. Çözünürlük bazen, 100 gram çözücü içinde çözünebilen maddenin gram olarak ağırlığı cinsinden ifade edilir.

Bir katı maddenin bir sıvıdaki çözünürlüğü katı ve sıvının türüne ve sıcaklığa bağlı olarak değişir (çözünürlüğe basıncın etkisi çok azdır). Çünkü, katı madde taneciklerinin katı örgüsünden kopabilmeleri sıvı molekülleri tarafından sağlanmaktadır. Başka bir ifadeyle; katı yapının bozulması için gerekli enerji sıvı-katı etkileşimi ve sıvı moleküllerinin katı örgüsüne girmesi ile açığa çıkacak başka bir enerji ile karşılanacaktır. Bu nedenle benzer benzeri çözer diye bir genelleme yapılmıştır. Daha açık olarak, çözünen madde molekülleri yapı ve

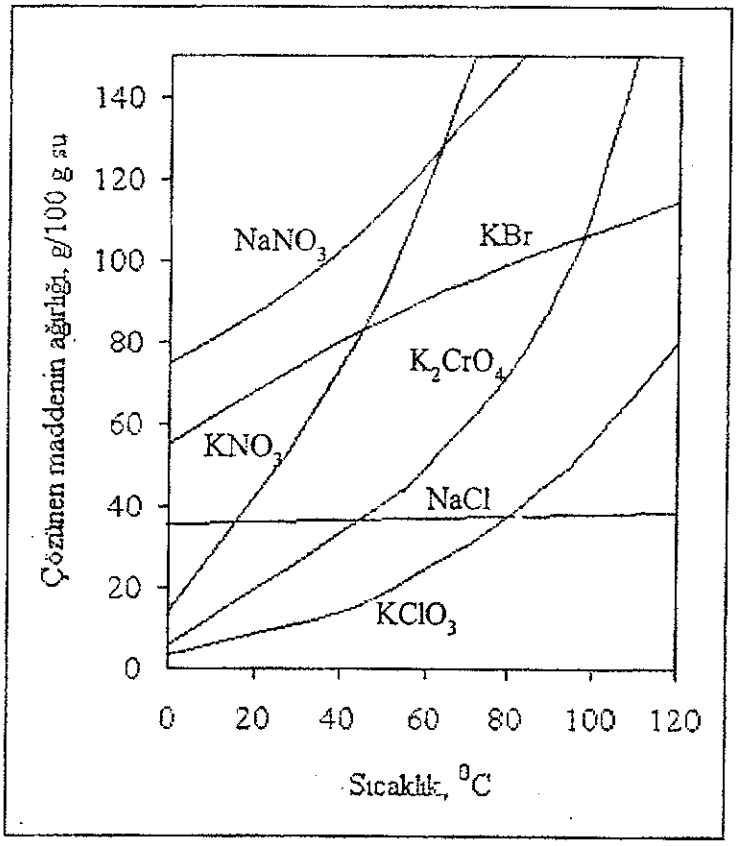
elektriksel özellikleri bakımından çözücü moleküllerine benzerse çözünürlük fazla olur. Örneğin, iyonik katılar polar çözücülerde daha iyi çözünürler. Su en çok kullanılan polar bir çözücüdür. Katı ve sıvıların su içerisindeki çözünürlükleri genel olarak sıcaklıkla artar, gazların çözünürlükleri ise sıcaklıkla azalır. Su ısıtıldığı zaman meydana gelen çok küçük kabarcıklar, havanın çözünürlüğünün yüksek sıcaklıkta daha az olmasındandır. Kaynamış suyun karakteristik tadı, daha ziyade içinde çözünmüş olan havanın çıkmış olmasındandır.

Gazların çözünürlüğüne basıncın etkisi büyüktür. Yüksek basınç altında çok miktarda gazı sıvı içerisinde çözmek mümkündür. Bir litre su içerisinde çözünen gazın litre cinsinden hacmi, gazın çözünürlüğünü verir. Şekil 5.1' de çeşitli katıların su içerisindeki çözünürlüğünün sıcaklıkla nasıl değiştiğini göstermektedir.

Katıların sudaki çözünürlükleri genellikle sıcaklıkla artmasına karşılık, bazı katıların çözünürlüğü sıcaklıkla azalmaktadır. Örneğin, lityum karbonatın sudaki çözünürlüğü sıcaklıkla azalır.

Su moleküllerinin oksijen kısmı katyonları, hidrojen kısmı anyonlara yönelmiş olarak katı örgünün anyon ve katyonları su molekülleri ile sarılır. Çözünen ve çözücü arasında yüksek dipol moment gibi elektriksel özelliklerde benzerlik varsa, çözünen çözücü karşılıklı etkileri daha kuvvetli olur. Katı iyonları için, sıvı tarafında kristal örgü içerisindekine benzer bir ortam ortaya gelmiş olur. Bu şartlarda, bazı katı örgüdeki iyonlar yönlenmiş su molekülleri ile sarılı olarak sıvı tarafına geçerler (çözünürler). Bu durumda, iyonu kristal örgüde tutan enerjide açığa çıkar. Ancak, bu arada iyon ile su molekülleri arasında yeni bir düzenleme

olmuş ve bunun için de bir enerji gerekmiştir (iyonların su molekülleri ile sarılması için gerekli enerji E_1 ve iyonları kristal örgüde tutan enerji E_2 olsun).



Şekil 5.1 Bazı katıların sudaki çözünürlüklerinin sıcaklıkla değişimi

Çözünerek katı madde azalması, çözünme-çökelme dengesi kuruluncaya kadar devam eder. Dengede katı madde azalması durur. Bu durumda;

Çözünme hızı = Çökelme hızı (5.1)

veya

$$K_1.N_1=K_2.N_2 \quad (5.2)$$

yazılabilir. Bu eşitlikte;

N_1 : Çözeltide bulunan E_1 enerjisine sahip moleküllerin sayısı,

N_2 : Katı örgüde bulunan E_2 enerjisine sahip moleküllerin sayısı,

K_1 ve K_2 birer sabittir.

Ayrıca;

$$N_1 = S.e^{-\frac{E_1}{R.T}} \tag{5.3}$$

$$N_2 = S_0.e^{-\frac{E_2}{R.T}} \tag{5.4}$$

eşitlikleri yazılabilir. Bu eşitliklerde;

S : Çözünen maddenin çözeltideki konsantrasyonu,

S_0: Çözünen maddenin katı içindeki konsantrasyonu,

T : Deney sıcaklığı,

R : Gaz sabiti (1,987 cal/mol)' dir.

Bu eşitlikleri Eş. (5.2)' de yerine koyarsak;

$$K_1.N_1 = K_2.N_2 \tag{5.2}$$

$$K_1.S.e^{-\frac{E_1}{RT}} = K_2.S_0.e^{-\frac{E_2}{R.T}} \tag{5.5}$$

$$S = \frac{K_2}{K_1 S_0}.\frac{e^{-\frac{E_2}{R.T}}}{e^{-\frac{E_1}{R.T}}} \tag{5.6}$$

eşitliği elde edilir.

$\frac{K_2}{K_1 S_0} \equiv$ sabit olduğuna göre;

$$S = \text{Sabit}.e^{-\frac{(E_1-E_2)}{R.T}} \tag{5.7}$$

E_1-E_2 = $\Delta H_{Çöz.}$ (çözünme entalpisi) olarak alınırsa;

$$S = \text{Sabit}.e^{-\frac{\Delta H_{çöz.}}{R.T}} \tag{5.8}$$

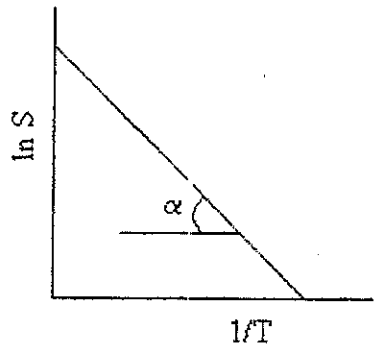
eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten;

$$\ln S = -\frac{\Delta H_{çöz.}}{R.T} + Sabit \qquad (5.9)$$

eşitliği (Vant Hoff denklemi) elde edilmiş olur. Görüldüğü gibi bu ifade y=mx+n doğru denklemine benzerdir. Yani ln S ile 1/T arasındaki grafik lineerdir. Bu doğrunun eğimi;

$$Eğim = \tan\alpha = -\frac{\Delta H_{çöz.}}{R} \qquad (5.10)$$

değerine eşittir. ln S ile 1/T arasında çizilen grafiğin eğimi bulunarak (Şekil 5.2); çözünme entalpisi ($\Delta H_{çöz.}$) Eş. (5.10)' dan hesaplanır.



Şekil 5.2 ln S ile 1/T arasında çizilen grafiğin gösterimi

5.2 Deneyin Yapılışı

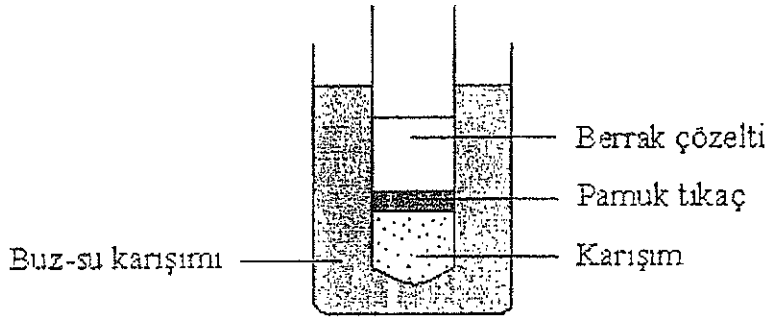
Teorik esaslardan da anlaşılacağı gibi, bu deneydeki amacımız; ln S ile 1/T arasındaki grafiği çizerek, bu grafik yardımıyla çözünme entalpisinin belirlenmesidir. Bu amaçla amonyum oksalatın $[(NH_4)_2C_2O_4]$ sudaki çözünme entalpisi hesaplanacaktır.

Bir doğrunun belirlenmesi en az iki nokta ile olacağı düşünülürse, bu doğrunun çizilebilmesi için en az iki sıcaklıktaki çözünürlüğün tayin edilmesi

gerekmektedir. Bu amaçla; iki farklı sıcaklık a) 0 ^{0}C' da (T_1) ve b) 100 ^{0}C' da (T_2) amonyum oksalatın çözünürlüğünün belirlenmesi gerekmektedir.

a) 0 ^{0}C' da (T_1) Çözünürlük :

Küçük bir havanda yaklaşık 3 g amonyum oksalat 25-30 mL su eklenerek doygun bir çözelti elde edecek şekilde ezilir (geride mutlaka çözünmeden kalan bir miktar katı madde kalmalıdır). Doygun olan bu çözelti bir makro tüpe konulur ve 30 dakika (dk.) buz-su karışımında (buz-su karışımı veya soğutucu olmadığı taktirde oda sıcaklığında yapılabilir) beklenir. Bu arada sıcaklık ölçülerek sabit kaldığı tespit edilir. Sonra tüp içine şekilde görüldüğü gibi kalınlığı 2 cm kadar olan cam pamuğundan bir tıkaç bagetle sokularak yavaş yavaş tüpün alt kısmına doğru itilir. Bu şekilde berrak sıvının tıkacın üstüne çıkması sağlanmış olur (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 Deney düzeneği 1

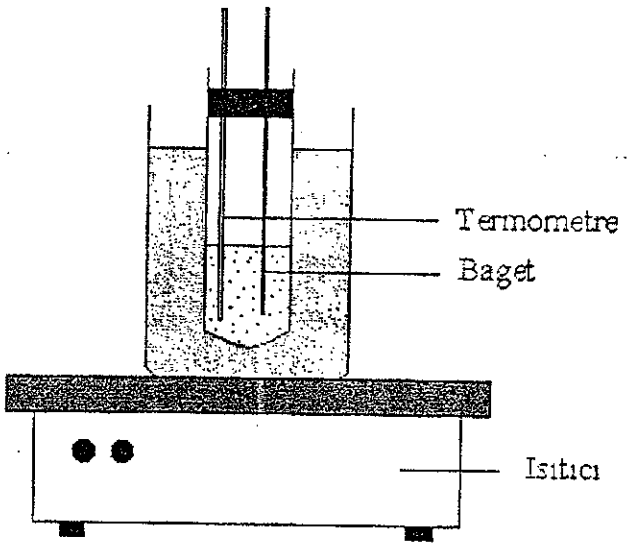
Üsteki berrak çözeltiden bir pipet yardımıyla 10 mL alınarak bir erlene konur. Bunun üzerine 30 mL seyreltik sülfürik asit ilave edilir ve 80 ^{0}C' ye kadar ısıtılır. Sıcak çözelti ayarlı N/10 potasyum permanganat ile hafif pembe renk

görülünceye kadar titre edilir. Titrasyonda harcanan N/10 $KMNO_4$ miktarı belirlenir ve not alınır.

b) 100 ^{0}C' da (T_2) Çözünürlük :

Bir su banyosu çalıştırılarak veya beher ve ısıtıcı yardımıyla su 95-100 ^{0}C' ye ısıtılarak daha sonra kullanılmak üzere hazırlanır.

Bir makro tüp (yoksa 100 mL' lik bir mezür) içine 10-12 g kadar havanda dövülmüş amonyum oksalat ve 25 mL su ilave edilir. Tüpün ağzı bir termometre ve karıştırma bageti içeren mantar veya lastik tıpa ile kapatılır. Bu tüp daha önceden hazırlanmış ve içerisinde sıcak su bulunan su banyosu (veya beher) içine daldırılır (Şekil 5.4). Tüp içerisindeki çözelti sürekli karıştırılarak, termometreden sıcaklık okunur. Termometreden okunan sıcaklık 95-100 ^{0}C arasında bir sıcaklıkta sabit kaldıktan sonra karıştırma işlemine 10 dk. daha devam edilir.



Şekil 5.4 Deney düzeneği 2

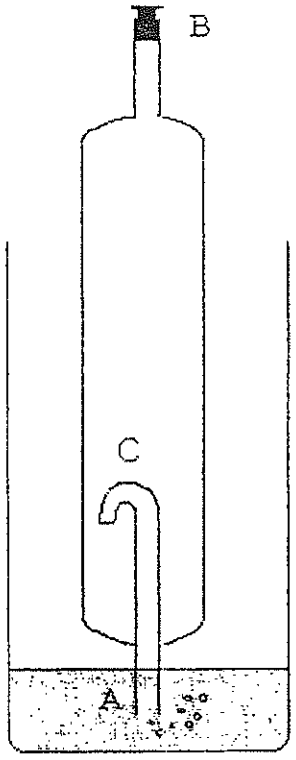
Bekleme sırasında, Landolt pipetinin A ve B uçları mantar veya lastik tıpa yardımıyla kapatılarak, boş ve kuru bir şekilde tartılır ve tartı not edilir (Şekil 5.5).



Şekil 5.5 Landolt Pipeti

Çözelti tüpünün sabit kaldığı sıcaklık son defa okunduktan sonra, termometre, baget ve mantar tıpa çıkartılır.

Landolt pipetinin A ucundaki pipet çıkarılır ve sonra A ucu aşağıya gelecek şekilde çözeltiye değinceye kadar Landolt pipeti çözelti tüpüne daldırılır (Şekil 5.6).



Şekil 5.6 Deney düzeneği 3

Landolt pipetinin çözeltiye giren ucundan hava kabarcıklarının çıkması bitinceye kadar bu sıcaklıkta beklenir (aksi halde sıcak çözeltinin kendisinden daha düşük sıcaklıktaki C borusunda katı madde ile tıkanmaya sebep olur). Daha sonra, B tıpası da çıkarılır. Bu şekilde B ucundan bir puar yardımıyla 2 mL çözeltinin A ucu ile C burusundan tüp içine girmesi sağlanır. Çözelti tüpünden çıkarılan pipet eğik bir şekilde tutularak, tuzun pipetin iç yüzeyinde katılaşması sağlanır. Çıkarılan tıpalar yeniden A ve B uçlarına takılır. Yeterince soğuması için buz-su karışımında beklendikten sonra, pipetin dış kısmı silinerek temizlenir ve bu şekilde tekrar tartılarak tartım sonucu kaydedilir.

Landolt pipetinin tıpaları ve 40 mL sıcak seyreltik H_2SO_4 bulunan behere daldırılır. Pipetin içine puar yardımıyla seyreltik H_2SO_4 asit çekilip-boşaltılarak, pipet içerisindeki tuzun tamamen asit içine girmesi sağlanır. Bu çözelti 250 mL' lik bir balon jojeye aktarılır. Saf su ile 250 mL' ye tamamlanır. Bu çözeltiden 50 mL alınarak bir erlene aktarılır ve 80 ^{0}C' ye kadar ısıtılır. Sıcak çözelti hafif pembe oluncaya kadar N/10 $KMNO_4$ ile titre edilerek harcanan miktar not edilir.

5.3 Sonuçların Değerlendirilmesi

Tepkime denklemi;

$2\ MnO_4^- + 5\ C_2O_4^- + 16\ H^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 10\ CO_2 + 8\ H_20$

şeklindedir. Buna göre; amonyum oksalatın meq ağırlığı;

$$meq = \frac{(NH_4)_2C_2O_4}{2000} = 0{,}062\ g \qquad (5.11)$$

eşitliği ile hesaplanabilir. Ancak bu deneyde konsantrasyon olarak 100 g çözücüde çözünen maddenin g miktarı alınacaktır.

a) ^{0}C' da (T_1) Çözünürlük :

Pipetle çekilen 10 mL çözelti çok seyreltik olduğundan 10 g olarak alınabilir. Bu 10 g (çözünen+çözücü) maddedir. Çözünen amonyum oksalata g_2 dersek;

$$\text{Çözücü miktarı} = g_1\text{-}10\text{-}g_2 \qquad (5.12)$$

gram olacaktır. Basit bir orantı ile 100 g çözücü için çözünen madde miktarı;

$(10\text{-}g_2)$ g çözücüde	g_2 g çözünürse
100 g çözücüde	g_1 g çözünür

Bu ifadeden çözünürlük hesaplanır.

$$S_1 = \left(\frac{100}{10-g_2}\right) g_2 \qquad (5.13)$$

Çözünürlüğün hesaplanabilmesi için öncelikle g_2 değerinin hesaplanması gerekmektedir. g_2 miktarı titrasyonla harcanan $KMNO_4$ miktarına göre;

$$g_2 = [(N.mL)KMnO_4][meq(NH_4)_2C_2O_4] \qquad (5.14)$$

eşitliğinden hesaplanabilir. Bulunan bu sonuç Eş. (5.13)' te yerine konularak S_1 değeri hesaplanır.

b) 100 ^{0}C' da (T_2) Çözünürlük :

Landolt pipetinin dolu ve boş ağırlıkları farkından pipetin içindeki çözeltinin toplam ağırlığı (w) bulunur. Daha sonra w miktarındaki çözünen madde miktarı hesaplanır. 250 mL' lik çözeltiden alınan 50 mL' lik örnekteki çözünen madde miktarına g_2' dersek;

$$g_2' = (N.mL)_{KMnO_4}.meq_{(NH_4)_2C_2O_4} \qquad (5.15)$$

eşitliği yazılabilir. g_2 Eş. (5.16) yardımıyla hesaplanır. Numunenin tamamı bu miktarın 5 katı olduğu için (250 mL' den 50 mL alınmıştı), toplam G gram çözeltide $g_2=5.g_2$ kadar madde çözünmüştür. $G-g_2$ kadar olur. Yine basit bir orantıyla;

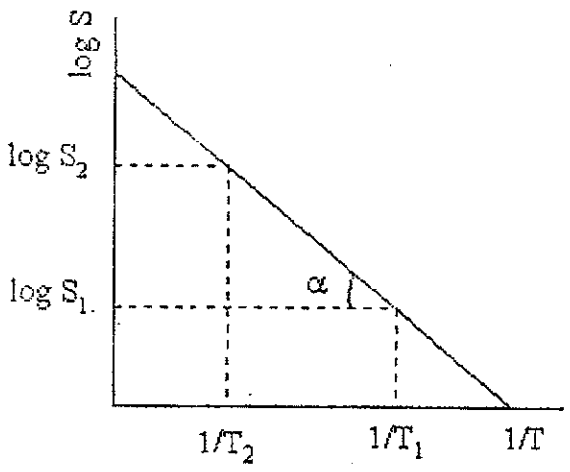
$(G-g_2)$ g çözücüde	g_2 g çözünürse
100 g çözücüde	g_1 g çözünür

Bu orantıya göre;

$$S_2 = \left(\frac{100}{G-g_2}\right).100 \qquad (5.16)$$

eşitliğinden S_2 hesaplanır.

Hesaplanan S_1 ve S_2 değerlerine karşılık gelen T_1 ve T_2 sıcaklıklarında $1/T_1$ ve $1/T_2$ değerleri hesaplanarak log S_1-$1/T_1$, log S_2-$1/T_2$ değerleri log S ile 1/T grafiği üzerinde iki nokta olarak bulunur ve bu noktalar birleştirilerek bir doğru çizilir (Şekil 5.7). Bu doğrunun eğimine m dersek;



Şekil 5.7 log S ile 1/T arasındaki grafik

$$m = \tan\alpha = -\frac{(\log S_2 - \log S_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \qquad (5.17)$$

$$\log S = \frac{\Delta H_{çöz.}}{2{,}303.R}.\frac{1}{T} + \text{sabit} \qquad (5.18)$$

eşitliğine göre eğim;

$$m = -\frac{\Delta H_{çöz.}}{2{,}303.R} = -\frac{(\log S_2 - \log S_1)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \qquad (5.19)$$

eşitliğinden $\Delta H_{çöz.}$ hesaplanır.

DENEY 6
POLİMERLERİN VİSKOZİTE ORTALAMA MOL KÜTLELERİNİN TAYİNİ

6.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler, bir zincirin halkalarından oluştuğu gibi, küçük birimlerin birbiriyle kovalent bağlarla bağlanarak meydana getirdiği makro moleküller olup, mol kütleleri bir kaç binden milyonlara kadar değişen büyüklüktedirler. Örneğin, polietilen ($CH_2 = CH_2$) gruplarının birbirine katılmasıyla oluşmuş ve mol kütlesi 100-300 bin kadar büyük bir makro moleküldür.

Polimer maddeler canlılarda doğal olarak meydana geldiği gibi (selüloz, nişasta, yumurta albümini ve çeşitli proteinler gibi), küçük moleküllerin polimerleştirilmesiyle de laboratuvarlar da araştırma düzeyinde, endüstride de büyük ölçüde elde edilebilirler. Örnek olarak; etilenden ($CH_2 = CH_2$) polietilen, propilenden ($CH_2 = CH\text{-}CH_3$) polipropilen, vinil klorürden ($CH_2 = CH\text{-}Cl$) polvinilklorür, stirenden ($CH_2 = CH\text{-}C_6H_5$) polistiren, değişik poliamitler (naylon) ve poliesterler, memleketimizde bolca üretilen plastikler verilebilir.

Polimerizasyon Derecesi : Bir polimer molekülünde (zincirinde) yinelenen birimlerin sayısına polimerizasyon derecesi denir. Örneğin, bir polietilen zinciri 100 tane $CH_2 = CH_2$' in katılması ile oluşmuş ise bu polietilenin polimerizasyon derecesi n = 100 olur ve bu polimer molekülü $-(\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-})_{100}$ şeklinde gösterilir. Ancak, ilerde açıklanacağı gibi, bir polimer örneğini oluşturan moleküllerin tamamının polimerleşme derecesi birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerizasyon derecesi yerine ortalama polimerizasyon derecesi deyimi

kullanılır. Örneğin, nişasta ve selülozda $(C_6H_{10}O_5)_n$ ile formüle edilir. Selülozda n ortalama 5000-10 000 dolaylarındadır. Zincir yapısında iki birim olana dimer, üç birim olana trimer, dört birim olana tetramer ve nihayet çok sayıda yinelenen birim taşıyana da polimer dediğimize göre, bu birimlere mer demek uygun olacaktır. Yukarıda formülünü yazdığımız polietilen molekülü 100 merli, sellüloz molekülü de n merli oluyor. Yapılarında az sayıda (2-6 kadar) mer bulunduranlara oligomer denir. Polimerleşmeye katılan küçük moleküllere de monomer adı verilir. Polimerlerin tamamı tek tür monomerden oluşmaz. Örneğin, etilen-propilen karışımından, bütadien-stiren karışımından da polimerler meydana gelmektedir.

Eğer bir polimer zinciri tek tür merden oluşmuş ise buna homopolimer, iki tür merden oluşmuş ise kopolimer adını alır. Örneğin, A ve B ayrı ayrı merleri göstermek üzere;

~~~A-A-A-A-A-A~~~

~~~B-B-B-B-B-B~~~ homo polimer zincirlerini,

~~~A-B-B-A-A-B-A-A-A-B~~~ kopolimer zincirini gösterir.

Eğer zincirde uzun bir dizi A ve uzun bir dizi B yer alacak olursa,

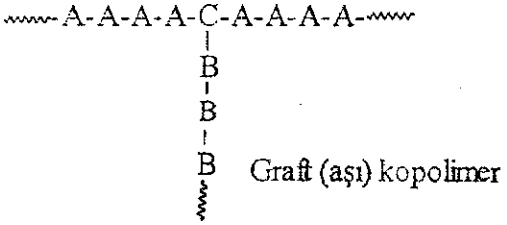
A-~~~A-A-A-~~~A-B-B-B-B-B-~~~B

A dizisi B dizisi Blok kopolimer

bir A ve bir B yer alırsa,

~~~A-B-A-B-A-B-A-B~~~ Değişik kopolimer,

ana zincir bir merden, yan dalda başka bir merden oluşursa,



Graft (aşı) kopolimer

adını alır.

Polimerleşme yalnız organik bileşiklere özgü olmayıp, bazı anorganik maddeler de polimer yapısı gösterirler. Örneğin, kükürt $(-S-)_n$, silisyum sülfür $(SiS_2)_n$ anorganik polimerlerdir.

6.2 Polimerleşme Reaksiyonları

Polimerleşme reaksiyonlarını iki temel grupta toplayabiliriz. Katılma reaksiyonu ile polimerleşme (zincir reaksiyonları) ve kondensasyon reaksiyonu ile polimerleşme.

6.2.1 Katılma Reaksiyonu ile Polimerleşme (Zincir Reaksiyonları)

Polimerleşmeye girecek küçük molekül monomer, yapısından hiç bir şey kaybetmeksizin birbirine kovalent bağlarla eklenerek polimer molekülünü oluşturur. Bu bir zincir reaksiyonu olduğundan; başlama, büyüme ve sonlanma gibi üç temel reaksiyon basamağından geçerek meydana gelir. Işınlama, sıcaklık etkisi ya da bir başlatıcı madde (peroksitler, azo bileşikleri gibi) kullanılarak zincir reaksiyonu başlatılır. Bu basamakta bir aktif merkez oluşur. Bu aktif merkez radikalik (radikal veren başlatıcı halinde) ya da iyonik karakterde (anyonik, katyonik başlatıcı ile) olabilir.

$B \rightarrow R^*$ Başlama basamağı

Oluşan bu aktif merkez (M_1^*) monomer katarak büyür.

$$M_1^* + M \rightarrow M_2^*$$

$$M_2^* + M \rightarrow M_3^* \qquad \text{Büyüme basamağı}$$

Büyümeye devam eden aktif zincirler, aktifliklerini yitirerek sonlana bilirler.

$$M_n^* + M_m^* \rightarrow M_{n-m} \qquad \text{Sonlanma basamağı}$$

Bu son tepkimede n merli bir aktif zincir, m merli bir başka aktif zincirle sonlanarak n-m tane mer içeren uzun bir polimer molekülü oluşmuştur. Bu zincir artık büyüyemez. Başka bir deyişle monomer katmaya devam edemez (transfer gibi olaylarla yeniden aktifleşmedikçe).

Katılma polimerleşmesine daha çok vinil bileşikleri ($CH_2 = CHX$; X = -Cl, -OH, -OR, $-C_6H_5$) ve dienler gibi yapılarında çift bağ bulunduran monomerler katılır. Katılma polimerleşmesine akrilonitril monomeri ile örnek bir tepkime yazalım.

Radikal başlatıcı $\rightarrow R^*$

$$CH_2 = \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} + R^* \longrightarrow R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH^*}} \quad \text{Başlama}$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH^*}} + CH = \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} \longrightarrow R\text{-}CH_2 = \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH^*}} \quad \text{Büyüme}$$

$$R\text{---}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH^*}} + {}^*\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} = CH_2\text{---}R \longrightarrow R\text{---}CH_2 = \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} - CH_2\text{---}R \quad \text{Sonlanma}$$

Sonlanma tepkimesi ile iki aktif polimerik zincirden bir tane uzun ölü polimer molekülü oluşabildiği gibi, iki ayrı ölü polimer zinciri de oluşabilir. Bu durum, birinden diğerine hidrojen transferi ile olur.

$$R\text{---}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH^*}} + {}^*\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} - \text{---}R \longrightarrow R\text{---}CH = \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}} + R\text{-}\text{---}CH_2 - \underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH_2}}$$

Tablo 6.1 Katılma polimerleşmesine katılan bazı monomerler ve polimerleri görülmektedir.

Monomer Adı	Formülü	Meri	Polimeri	Polimer Adı
Etilen	$CH_2 = CH_2$	$- CH_2 - CH_2-$	$-(CH_2-CH_2)_n-$	Polietilen
Propilen	$CH_2=CH$ $\quad\quad\quad

$nH_2N(CH_2)_6NH_2+nHOOC-(CH_2)_4-COOH \rightarrow H-[HN-(CH_2)_6-NHCO-(CH_2)_4-CO]-H+(2n-1)H_2O$

Burada ilk 6 sayısı diamindeki karbon sayısı, ikinci 6 sayısı da dikarboksilli asitteki karbon sayısını gösterir.

Kondensasyon polimerlerinde polimer zincirinde yinelenen birimlerin, monomerinden bir kaç atom eksik olduğu görülüyor. Bu da yapıdan tepkimenin her oluşumunda küçük bir molekülün (burada su) ayrılmasından ileri gelmektedir.

Bir amino asitten de (molekül iki görevli grup taşır) kondensasyon reaksiyonu ile poliamit meydana gelir.

$nH_2N(CH_2)_5COOH + H_2N(CH_2)_5COOH \rightarrow H_2N-(CH_2)_5-CONH-(CH_2)_5-COOH$

W-aminokaproik asit (monomer) Dimer

$Dimer + H_2N(CH_2)_5COOH \rightarrow H_2N-(CH_2)_5-CONH-(C_2H_5)-CO-NH(CH_2)_5-COOH$

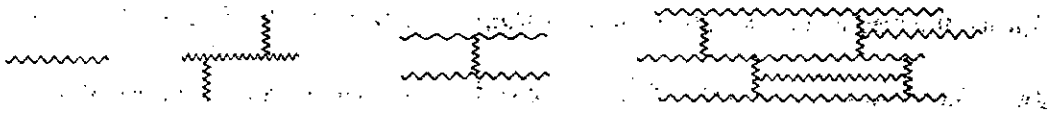
Trimer

Dimer ya da trimer monomerle reaksiyona girdiği gibi dimer + trimer arasında da kondensasyon reaksiyonu olabilir ve pentamer oluşur.

$H_2N(CH_2)_5COOH+H_2N-(CH_2)_5-CONH-(C_2H_5)-CO-NH(CH_2)_5-COOH \rightarrow Pentamer$

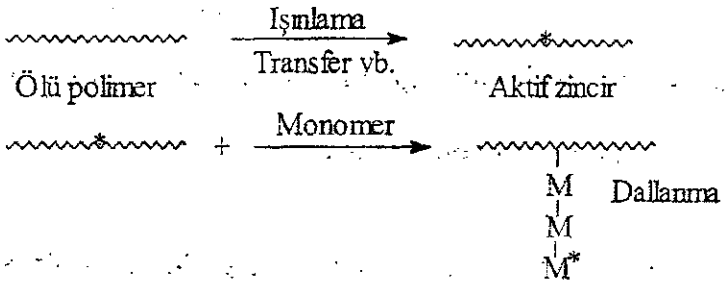
Pentamer, monomerle ya da başka zincirlerle benzer şekilde kondensasyona girerek daha büyük molekülleri oluşturur. Kondensasyon reaksiyonları için poliamidler (naylonlar), poliesterler, poliüretanlar ve üre-formaldehit, fenol-formaldehit reçineleri oluşumu örnek olarak verilebilir.

İster katılma, isterse kondensasyon reaksiyonuyla meydana gelsin, polimer molekülleri düz bir zincir gibi hep çizgisel olabilir. Molekülde yan dallar, çapraz bağlar ya da çök sayıda çapraz bağlı ağ yapı olabilir. Bu durumlar aşağıda basitçe gösterilmiştir.



Lineer Dallanmış Çapraz bağlı Ağ yapı

Kondensasyon polimerleşmesin de böyle moleküllerin oluşumu, monomerlerin ikiden fazla görevli grup bulundurması ile açıklanabilir. Örneğin, etilenglikol ile dikarboksilli asitten lineer poliester, bir trial olan gliserin ile dikarboksilli asitten dallanmış ya da karşıt bağlı poliester oluşabilir. Katılma polimerleşmesinde dallanma ya da çapraz bağların oluşumu, ölü bir polimer zincirinin herhangi bir yerinin aktifleşmesi ile mümkündür. Böyle bir durum aşağıda gösterilmiştir.



6.3 Polimerlerin Ortalama Mol Kütlesi

Küçük moleküllü bir bileşik ele alalım (örneğin, üre-H_2N-$CONH_2$). Mol kütlesini ölçmek için hangi yöntemi kullanırsak kullanalım, deney hataları sınırında 60 dolaylarında bir sayı elde ederiz. Polimer maddelerde ise, uygulanan yönteme göre bulunan mol kütleleri değeri farklılık gösterebilir. Bunun nedeni,

polimerlerin hep aynı boyda zincir, yani aynı büyüklükte tanecik içermemesidir. Bu durum polimerleşme reaksiyonlarından kaynaklanmaktadır. Yukarıda belirttiğimiz gibi reaksiyonda hem büyüme, hem de sonlanma tepkimeleri olmaktadır. Bazı aktif zincirler monomer katarak büyümeyi sürdürürken, bazıları da aktifliklerini yitirerek, yani sonlanarak daha fazla monomer katamazlar. Buna göre örneğin, polistiren de tüm polimer molekülleri aynı büyüklükte olamazlar. Bu nedenle ölçülen mol kütlesi ağırlığı ortalama mol kütlesi olarak adlandırılır. Kullandığımız yönteme bağlı olarak ta, aynı bir polimer örneği için ortalama mol kütlesi değeri değişir.

6.3.1 Sayıca Ortalama Mol Kütlesi

Polimerlerin mol kütlelerini bulmak için kullanılan, çözeltide çözünen tanecik büyüklüğüne değil de sayısına bağlı olan (kolligatif özellikler) ozmotik basınç, buhar basıncı alçalması (kriyoskopi) yöntemleriyle bulunan mol kütlesine sayıca ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_n$) denir. Çünkü bu yöntemler çözeltideki tanecik sayısını belirler. Bunların dışında son grup analizleri olarak belirlenen bir yöntemle de $\overline{M}_n$ değeri bulunur. Çünkü burada da her polimer zincirinin son grubu tayin edilir. Son grupların sayısı, zincirlerin sayısını belirler. Bu yöntem bütün polimer maddelere uygulanamaz. Ancak kondensasyon polimerlerinde olduğu gibi zincirlerin son gruplarının bilindiği örneklerde uygulanabilir. Örneğin, bir naylon 6 polimerini düşünelim. Burada zincirlerin uçları H_2N–~~~~–COOH olarak kesinlikle bellidir. Karboksil gruplarının sayısını belirleyen bir yöntem, zincirlerin sayısını belirlemiş olur.

Sayıca ortalama mol kütlesi $\overline{M}_n$ ve toplam moleküllerin sayısı da N olan bir örnek düşünelim.

$$\frac{N}{N_0}M_n = \frac{N_1}{N_0}M_1 + \frac{N_2}{N_0}M_2 + \frac{N_3}{N_0}M_3 + \ldots\ldots \qquad (6.1)$$

eşitliği yazılır. Burada N_1, N_2, N_3, ... ile mol kütleleri M_1, M_2, M_3,..... olan moleküllerin sayısını göstermiştir. i = 1' den ∞ kadar bütün değerleri almak üzere, toplam molekül sayısı,

$$N = \sum_{i=1} N_i \text{ ve } \overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} N_i M_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \qquad (6.2)$$

eşitliği yazılır. Bu eşitliği bir örnekle açıklayalım.

Örnek 6.1 : Bir polistiren örneğinde 30 merli moleküllerin (zincirlerin) sayısı 100, 10 merli moleküllerin (zincirlerin) sayısı 20 ve 5 merli moleküllerin (zincirlerin) sayısı 10 olduğuna göre polistirenin $\overline{M}_n$ değerini hesaplayınız? (M_{stiren} = 104 g/mol)

Çözüm :

$$\overline{M}_n = \frac{100(30x104) + 20(10x104) + 10(5x104)}{100 + 20 + 10} = 2600 \text{ g olarak bulunur.}$$

Sayıca Ortalama Polimerleşme Derecesi : Zincir başına düşen ortalama mer sayısı olarak tanımlanır ($\bar{n} = \overline{DP}$);

$$\bar{n} = \overline{DP} = \frac{TZTMS}{TZS} \qquad (6.3)$$

TZTMS : Tüm zincirlerdeki toplam mer sayısı,

TZS : Toplam zincir sayısı' dır.

Yukarıdaki örnek için sayıca ortalama polimerleşme derecesi:

$$\bar{n} = \frac{30x100 + 10x20 + 5x10}{100 + 20 + 10} = 25$$

olarak bulunur.

Zincir başına düşen ortalama mer sayısı 25 olduğuna göre, buradan $\overline{M}_n$ değerine geçebiliriz.

$\overline{M}_n = 25.104 = 2600$ g

değeri bulunur. Bir polimer için $\overline{M}_n$ biliniyorsa, sayıca ortalama polimerizasyon derecesi de belirlenmiş olur.

Örnek 6.2 : Bir polietilen örneğinin ozmotik basınçla bulunan ortalama mol kütlesi 28.10^4' tür. Zincir başına düşen ortalama mer sayısı nedir?

Çözüm :

$\overline{M}_n = 28x\bar{n}$

$28.10^4 = 28x\bar{n}$

$\bar{n} = 10\,000$ değeri bulunur.

6.3.2 Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi ($\overline{M}_w$)

Bir tanecik üzerine ışık düşerse ışığın bir kısmı tanecik tarafından etrafa saçılır. Gökyüzünün mavi görünmesi ve renkli gökkuşağı atmosferdeki taneciklerden kaynaklanan ışık saçılması olayının sonucudur.

Polimer çözeltilerine gönderilen ışığın bir kısmı da polimer tanecikleri tarafından etrafa saçılır. Büyük taneciklerin saçılan ışıkta payları küçük taneciklerden daha

fazladır. Saçılan ışığın şiddeti ölçülerek polimerlerin mol kütleleri bulunabilir. Bu yöntem, polimer moleküllerinin büyüklüklerine dayandığı için bulunan mol kütlesine ağırlıkça ortalama mol kütlesi denir. Ultra santrifüj yöntemi ile de ağırlıkça ortalama mol kütlesi bulunur. Ancak bu yöntemle bulunan ağırlıkça ortalama mol kütlesine özel bir ad verilerek Z-ortalama mol kütlesi denir.

w gram ağırlığında bir polimerin ağırlıkça ortalama mol kütlesi $\overline{M}_w$ ise;

$$w\overline{M}_w = w_1M_1 + w_2M_2 + w_3M_3 + \ldots\ldots \qquad (6.4)$$

burada w_1, w_2, w_3,.... ile mol kütleleri M_1, M_2, M_3,... olan taneciklerin ağırlığı gösterilmiştir.

Yukarıdaki bağıntı;

$$\overline{M}_w = \frac{w_1M_1 + w_2M_2 + w_3M_3 + \ldots.}{w}$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_iM_i}{\sum w_i} \qquad (6.5)$$

şeklinde yazılarak, ağırlık esasına göre ortalama olduğu görülmüş oluyor.

Örnek 6.3 : Bir polimer örneği mol kütlesi 10000 olandan 0,2 gram, mol kütlesi 20000 olandan 0,1 gram ve mol kütlesi 5000 olandan 0,5 gram bulunduruyor. Buna göre örneğin $\overline{M}_w$ değeri nedir?

Çözüm :

$$\overline{M}_w = \frac{0,2x10000 + 0,1x20000 + 0,5x5000}{0,2 + 0,1 + 0,5} = 8125 \text{ g olarak bulunur.}$$

Örnek 6.4 : Bir polimer örneğinin mol kütlesi 10^4 olan taneciklerden ağırlıkça % 10 ve mol kütlesi 10^5 olandan da ağırlıkça % 90 içerdiği biliniyor. Bu polimerin ağırlıkça mol kütlesi ne olur?

Çözüm :

$\overline{M}_W = \frac{10.10^4 + 90.10^5}{100} = 91\,000$ g olarak bulunur.

(6.5) eşitliğini yeniden ele alacak olursak, bir örnekte mol kütlesi M_1 olandan N_1 tane molekül varsa örnekte bulunan ağırlığı,

$$w_1 = \frac{N_1}{N_0} M_1 \qquad (6.6)$$

olacağından, (6.5) eşitliği;

$$\overline{M}_w = \frac{(N_1M_1)M_1 + (N_2M_2)M_2 + (N_3M_3)M_3 + ...}{N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + ...} \qquad (6.7)$$

şeklinde yazılıp ve buradan da ağırlıkça ortalama mol kütlesi için,

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \qquad (6.8)$$

ifadesi elde edilmiş olur.

Şimdi örnek 6.1' deki polistirenin $\overline{M}_w$ değerinin ne olacağını Eş. (6.8)' e göre bulalım.

$\overline{M}_w = \frac{100.(30.104)^2 + 20.(10.104)^2 + 10.(5.104)^2}{100.(30.104) + 20.(10.104) + 10.(5.104)} = 2952$ g olarak bulunur.

Bu hesaptan da görüldüğü gibi, aynı polistirenin $\overline{M}_n$ ve $\overline{M}_w$ değerleri farklı ($\overline{M}_n < \overline{M}_w$) bulunuyor. O halde bir polimer örneği için ortalama mol kütlesi değerini verirken, ne tür bir ortalama olduğunu belirtmek gerekir. Örneğimizdeki polistiren molekülleri hep aynı büyüklükte (örneğin,10 merli) olsa idi:

$\overline{M}_n = \frac{130.(10.104)}{130} = 1040$ g

$\overline{M}_w = \frac{130.(10.104)^2}{130.(10.104)} = 1040$ g

$\overline{M}_n = \overline{M}_w$ olurdu. O halde, polimerlerin mol kütlelerinin sayıca ortalama, ağırlıkça ortalama gibi deyimlerle belirlenmesi, zincirlerin hep aynı boyda olamayışından kaynaklanıyor diyebiliriz.

6.3.2.1 Heterojenlik İndisi (Hİ)

$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ oranına heterojenlik indisi denir. Polimer örneğinde Hİ ne kadar büyük olursa, polimer örneğinin mol kütlesi birbirinden çok farklı tanecikler içeriyor demektir. Başka bir deyişle, mol kütlesi dağılımı çok geniştir. Şöyle ki; mol kütlesi birkaç binden milyonlara varan büyüklükte tanecikleri içeriyor demektir. Bu geniş bir mol kütlesi dağılımıdır. Birbirine az çok yakın büyüklükte zincirler içeriyorsa, bu durum da dar bir mol kütlesi dağılımı demektir. İşte Hİ ile mol kütlesi dağılımı da bir bakıma belirlenmiş oluyor. Zincirler hep aynı boyda olsa idi (monodispers), hesapla da görüldüğü gibi $\overline{M}_n = \overline{M}_w$ olurdu ve bu durumda Hİ = 1,000 olurdu. Fakat bu durum polimerlerde hiç bir zaman gerçekleşmez.

6.3.3 Viskozite Ortalama Mol Kütlesi ($\overline{M}_v$)

Polimerlerin mol kütlesini bulmada en çok kullanılan bir yöntem de çok seyreltik ($c < 1g/100$ mL) polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçümlerine dayanır. Bu yöntemle bulunan mol kütlesine viskozite ortalama mol kütlesi denir.

Aynı bir polimer örneğinin mol kütlesinin kolligatif özelliklerden, ışık saçılmasından ve viskozite ölçümlerinden bulunduğunu düşünürsek; elde edilen değerler $\overline{M}_n < \overline{M}_v < \overline{M}_w$ sırasında olur. Eğer polimer örneği dikkatle fraksiyonlarına ayrılırsa (birbirine yakın büyüklükte tanecikleri gruplandırarak

ayırmak) ve böylece iyi fraksiyon lanmış örnekler ile mol kütleleri ölçülürse $\overline{M}_n \cong \overline{M}_v \cong \overline{M}_w$ olduğu görülür. O halde tekrar vurgulayarak belirtelim ki; polimerler için çeşitli ortamlarla mol kütlesi ifadesi, zincirlerin farklı uzunlukta olmasının zorunlu bir gereği oluyor.

Polimer çözeltilerin viskozitesi kuşkusuz saf çözücünün viskozitesinden büyük olup; çözücünün cinsine, polimerin cinsine, polimerin mol kütlesine, çözeltinin derişimine ve sıcaklığa bağlı olarak değişiklik gösterir.

Viskozite ölçümlerinde Ostwald ya da Ubbelohde viskozimetresi ile yapılır (Şekil 6.1).

Uygun kapiler boyutlarıyla (12 cm uzunluk, 0,3-0,4 mm çap) (1) ve (2) seviyeleri arasında 2 mL kadar organik çözücüler için 100 ila 150 saniye dolaylarında bir akış süresi bulunur.

Poiseuille eşitliğinden çıkılarak, çözeltinin çok seyreltik olması halinde t_0 ve t saf çözücünün ve çözeltinin akış sürelerini, η_0 ve η da viskoziteleri göstermek üzere;

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} = \eta_r \text{ (rölatif viskozite)} \qquad (6.9)$$

$$\eta_r - 1 = \eta_{sp} \text{ (spesifik = özgül viskozite)} \qquad (6.10)$$

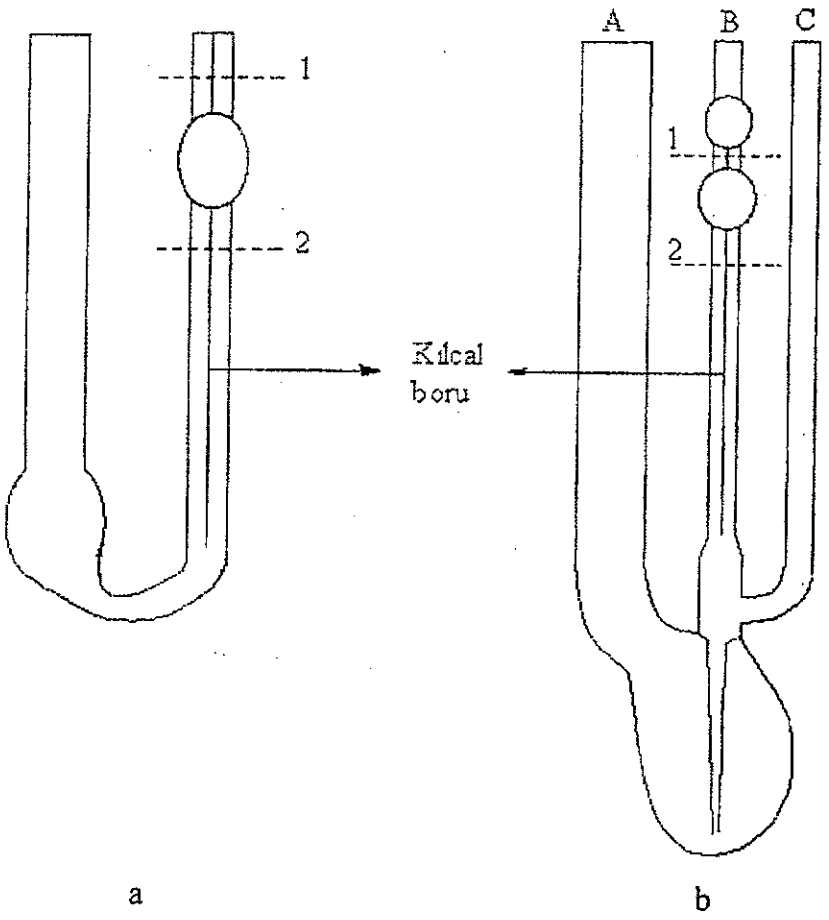
derişim (c) sıfıra giderken η_{sp}/c oranına limit viskozite sayısı (intrinsik viskozite) adı verilir ve $[\eta]$ile gösterilir.

$$[\eta] = (\eta_{sp}/c)_{c=0} \qquad (6.11)$$

$[\eta]$' nün başka bir tanımı da; $(\ln \eta_r/c)_{c=0} = [\eta]$şeklinde verilir. Öte yandan lineer polimerlerin mol kütleleriyle limit viskozite arasında,

$$\eta = K.\overline{M}_v^{\alpha} \qquad (6.12)$$

bağıntısının geçerli olduğunu Mark-Houwik tarafından belirlenmiştir. Burada; $\alpha = 0,5\text{-}1$ arasında değişen bir sayı olup, K ve α değerleri polimere, çözücü cinsine ve viskozitenin ölçüldüğü sıcaklığa bağlı olarak değişir.



Şekil 6.1. Viskozite ölçümlerinde kullanılan viskozite tipleri; a- Ostwald ve b- Ubbelohde viskozimetreleri

Yukarıda verilen bu kısa açıklamalardan sonra bir polimer örneğinin $\overline{M}_v$ değerini nasıl tayin edeceğimizi görelim. Bunun için Eş. (6.12)' den yararlanacağız. İzlenecek yol maddeler halinde aşağıdaki gibidir (sabit sıcaklıkta);

1- Önce saf çözücünün akış süresi saniye olarak (t_0) ölçülür,

2- Dört ayrı derişimdeki (1g/100 mL' den daha seyreltik) polimer çözeltilerinin akış süreleri saniye olarak (t) ölçülür,

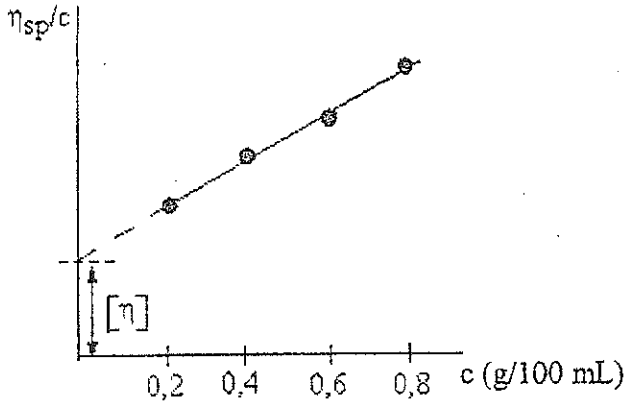
3- η_r ve η_{sp} değerleri hesaplanır (Eş. 6.9 ve 6.10'dan),

4- η_{sp} /c değerleri c' ye karşı grafiğe alınır (Şekil 6.2),

5- Sıfır derişimi ekstropole edilerek ordinattan $[\eta]$okunur (birimi dL/g, Şekil 6.2),

6- Aynı polimer, aynı çözücü ve viskozitelerin ölçüldüğü sıcaklık için Tablo 6.2' den K ve α değerleri bulunur,

7- Bulunan değerler Eş. (6.12)' de yerine konularak $\overline{M}_v$ hesaplanır.



Şekil 6.2. η_{sp} /c ile derişim (c) arasındaki grafik.

Örnek 6.5 : Bir polistiren örneğinin toluende çözülerek 30 ^{0}C' de yapılan viskozite ölçümlerinden, intrinsik viskozite 1,292 dL/g olarak bulunuyor. Bu çözücü ve sıcaklıkta K ve α değerleri sırasıyla $1{,}05.10^{-4}$ dL/g ve 0,73 olduğuna göre; bu polimerin viskozite ortalama mol kütlesini hesaplayınız?

Çözüm :

Eş. (6.12)' den;

$$[\eta] = K.\overline{M}_v^{\alpha}$$

$1{,}292 = 1{,}05.10^{-4}.\overline{M}_v^{0,73}$

$\overline{M}_v = 4.10^5$ g/mol olarak bulunur.

Tablo 6.2. Bazı polimerler için K ve α sabitlerinin çeşitli sıcaklıklardaki değerleri

Polimer	Çözücü	Sıcaklık (^{0}C)	K.10^5 (dL/g)	α
Polivinilalkol	Su	25	20,0	0,76
		30	66,6	0,64
Polipropilen	Benzen	20	27,0	0,71
		25	33,8	0,67
Polistiren	Benzen	20	6,3	0,78
		25	9,18	0,743
	Toluen	25	7,5	0,75
		30	9,2	0,72
Polivinilasetat	Aseton	25	14,6	0,72
	Benzen	30	56,3	0,62
Doğal Kauçuk	Benzen	30	18,5	0,74
Poliakrilamid	Su	30	68,0	0,66
Polietilen	Dekalin	135	62,0	0,70
Polivinilklorür	Aseton	25	9,0	0,90

6.4 Deneyin Yapılışı

Bu deneyde bir polimer örneğinin ortalama mol kütlesi tayin edilecektir. Önce mol kütlesi bilinmeyen polimer örneğinin bir çözeltisi hazırlanır. Yöntemin iyi sonuç vermesi için derişimin 1 g/100 mL' den daha seyreltik olması gerekir. Viskozite ölçümlerinde iki tip viskozimetreden birisi kullanılabilir (Bkz. Şekil

6.1). Her iki tip viskozimetre de çözücü ve polimer çözeltilerinin (1) ve (2) olarak işaretlenen seviyeler arasındaki akış süreleri ölçülür (ölçümler aynı sıcaklıkta yapılmalıdır).

Deneyde Ubbelohde viskozimetresi kullanılacaktır. Ubbelohde viskozimetresinin Oswald viskozimetresine göre bazı avantajları vardır. Ubbelohde viskozimetresinde polimer çözeltisinin seyreltilmesi viskozimetre içinde yapılabilir. Bir önceki çözelti viskozimetreden boşaltılmadan çözücü A borusundan viskozimetreye konarak daha seyreltik çözelti elde edilir. Ayrıca, her ölçüm için çözücü ve çözelti hacimlerinin eşit alınmasına da gerek yoktur.

Viskozimetre 25 veya 30 ^{0}C' deki termostat içerisine yerleştirilir. A borusunda 16 mL çözücü konarak sıcaklık dengesinin kurulması için 15 dk. beklenir. Daha sonra kılcal kısmın bulunduğu B borusuna bir puar takılır. C borusunun ağzı bir tıpa ya da parmakla kapatılarak, puar yardımıyla çözücü B kolonundaki küçük baloncuğa geçene dek yukarı çekilir (Bu durumda balonda hava boşluğunun kalmamasına dikkat edilmelidir). Daha sonra C kolonundaki parmak çekilerek ve puar çıkarılarak çözücünün kılcal borudan serbest akışı sağlanır. Çözücü seviyesi tam (1) işareti hizasında iken kronometre çalıştırılır ve (2) seviyesinde iken kronometre durdurulur. Bu işlem sonucu (1) ve (2) seviyeleri arasında V hacmindeki çözücünün kılcal borudan akış süresi (t_0) tayin edilmiş olur (ölçüm 5 kez tekrar edilerek sonucun ortalaması kullanılır).

Çözücü akış süresi (t_0) tayin edildikten sonra viskozimetre boşaltılır, kromik asit çözeltisiyle yıkanır ve kurutulur. Daha viskozimetreye % 1' lik polimer çözeltisinden 16 mL konarak 25 veya 30 ^{0}C' deki termosta da yerleştirilir. Termik dengeye gelmesi için 15 dk. beklenir ve çözücü akış süresinin tayininde yapıldığı gibi % 1' lik polimer çözeltisinin V hacmindeki akış süresi (t_1) tayin

edilir. % 1' lik polimer çözeltisi viskozimetre içinden boşaltılmadan ikinci seyreltik çözelti 4 mL çözücünün ilavesiyle hazırlanır ve yukarıdaki gibi akış süreleri tayin edilerek (t_2) bulunur (Tablo 6.3). Bu durum diğer seyreltme işlemlerinde de uygulanarak (t_3), (t_4) ve (t_5) tayin edilir.

Çözücü akış süresi (t_0) ve polimerlerin akış süreleri (t_1, t_2, t_3, t_4 ve t_5) tayin edilirken en az beş ölçüm alınarak, doğru akış süreleri ortalama alınarak bulunmalıdır.

Seyreltme işlemi çok iyi bir şekilde yapılmalıdır. Bunun için C borusu kapatılarak puar yardımıyla B kolonundan viskozimetre içerisine hava basılarak çözelti iyice karıştırılmalıdır. Her seyreltme işleminden sonra çözeltinin sıcaklık dengesinin kurulması için beklenmelidir ve sıcaklık ±1 ^{0}C' den çok değişmemelidir.

Tablo 6.3 Deneyde kullanılan polimer derişimlerin hazırlanmasını gösteren değerler.

Polimer çözeltisinin Derişimi (c, g/100 mL)	İlave edilen çözücü miktarı (mL)	Viskozimetre içindeki çözelti miktarı	Akış süresi (s)
1,0000	--	16	t_1
0,8000	4	20	t_2
0,6154	6	26	t_3
0,5000	6	32	t_4
0,4000	8	40	t_5

Deneyler tamamlandıktan sonra viskozimetre boşaltılır ve önce çözücüyle, daha sonra kromik asit çözeltisiyle iyice yıkanır (kılcal borunun da iyi bir şekilde yıkanması gerekir). Deney sonuçları aşağıda verilen örnek deneye benzer şekilde değerlendirilir.

6.5 Sonuçların Değerlendirilmesi

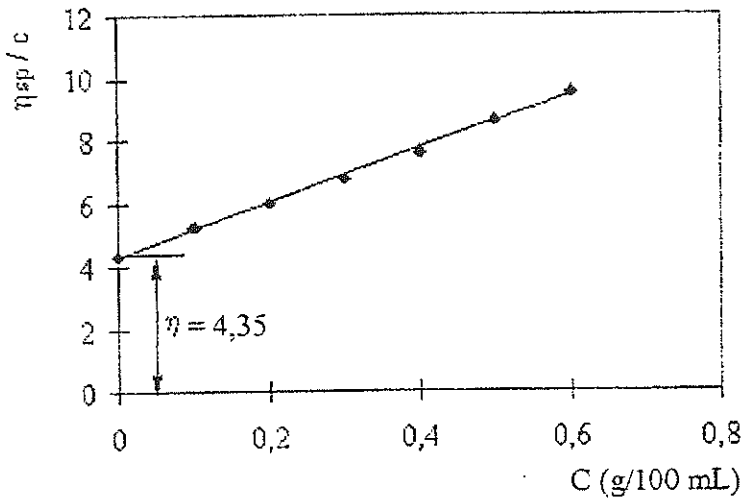
Örnek bir problemle deney sonucunun nasıl değerlendirileceğine bir bakalım;

Örnek 6.6 : Örnek deneyde polimer olarak polistiren seçilmiş ve bu polimer örneğinin 25 ^{0}C' de viskozimetre ortalama mol kütlesi tayin edilmiştir (Çözücü olarak toluen kullanılmıştır).

Polistirenin derişimi (c) (g/100 mL)	Ortalama akış (t) süreleri (s)		Bağıl Viskozite ($\eta_r = t / t_0$)	Spesifik viskozite ($\eta_{sp} = \eta_r - 1$)	η_{sp} / c (100 mL / g)
Çözücü	(t_0)	111,8	--	--	--
0,6	(t_1)	751,5	6,722	5,722	9,536
0,5	(t_2)	592,6	5,301	4,301	8,601
0,4	(t_3)	451,1	4,035	3,035	7,587
0,3	(t_4)	337,0	3,014	2,014	6,714
0,2	(t_5)	245,5	2,196	1,196	5,979
0,1	(t_6)	169,8	1,519	0,519	5,188

Çözüm :

Yukarı da elde edilen η_{sp} /c değerleri c değerlerine karşı grafiğe alındığında;



Grafik sıfır derişimi ekstropole edilerek ordinattan $[\eta] = 4,35$ olarak bulunur (birimi dL/g).

Tablo 6.2' den polistiren için 25 ^{0}C' de çözücü olarak toluen kullanıldığında K = $7,5.10^{-5}$ ve $\alpha = 0,75$ değerleri alınarak Eş. (6.12)' de yerine konulursa;

$$[\eta] = K.\overline{M}_v^{\alpha}$$

$$4,35 = 7,5.10^{-5}\overline{M}_v^{0,75}$$

$\overline{M}_v = 2\ 244\ 000$ g olarak bulunur.

DENEY 7
KISMİ MOL HACİMLERİNİN BELİRLENMESİ

7.1 Sistem ve Sistemin Özellikleri

Fiziksel evren üzerinde ve çevreyle sınırlandırılmış olan kısma termodinamik sistem veya kısaca sistem denir. Sistemin, çevre adı verilen evrenin kalan kısmından bir sınırla ayrılmış, uzayda belli bir yere sıkışmış olduğu kabul edilir. Bir silindir içindeki gaz, bir balon içerisindeki reaktiflerin çözeltisi, kristal halindeki bir madde veya bir madde grubunun mantıken izole edildiği kabul edilen küçük bir bölümü birer sistem olarak alınabilir.

Kimyasal bileşimi ve fiziksel özellikleri her noktasında aynı olan sistemlere homojen sistem denir. Homojen sistemler tek fazlı sistemlerdir. Örneğin, bir gaz karışımı, bir çözelti veya belli bir halde bulunan saf bir madde homojen tek fazlı sistemlerdir. İki veya daha çok fazdan oluşan sisteme heterojen sistem denir. Faz ise bir sistemin diğer homojen kısımlarından bir sınırla ayrılan, kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri bakımından tamamen üniform olan bölümü olarak tarif edilir. Örneğin, su veya bir başka madde, maddenin üç halini ihtiva eden üç fazlı heterojen bir sistem oluşturabilir. Bu üç faz, bir faz sınırıyla birbirinden ayrılır.

Her türden enerji akışına açık olduğu halde, madde akışına karşı yalıtılmış sistemlere kapalı sistem, her türden enerji akışı ve madde akışına açık olan sistemlere açık sistem adı verilir. Kapalı sistemlerde n_j ile simgeleyeceğimiz toplam madde miktarı sabit olduğu halde, açık sistemlerde değişmektedir.

Bir sistemin özelliklerini, ekstensif ve intensif özellikler olarak iki grup halinde ele almak mümkündür. Ekstensif özellikler, ekstensif hal değişkenlerinin sistemin her bölümünde, bu özelliğin aldığı değerlerin toplanmasıyla elde edilir. Mol sayısı (n) ve hacim (V) ekstensif özelliklerdir. Herhangi bir sistemin bir çok küçük bölümden oluştuğunu düşünecek olursak, sistemin toplam hacmi, her bir küçük bölümün hacimlerinin toplamına eşit olur. Aynı şekilde sistemin mol sayısı (toplam kütlesi) sistemin her bir küçük bölümündeki mol sayılarının toplanmasıyla elde edilir. İntensif özellikler, dengedeki bir sistemin her noktasında aynı olan özelliklerdir. Sıcaklık (S) ve basınç (P) bu tür özelliklerdir.

7.2 Açık Sistemlerin Temel Termodinamik Denklemleri

Toplam molar madde miktarı $n_j = 1$ mol alınarak kapalı sistemlerin temel termodinamik denklemleri türetilebilir. Yalnızca şiddet özellikleri kullanılarak bir mol için yazılabilen bu denklemler, gerekli kapasite özellikleri kullanılarak n_j mol saf madde ve karışım için de yazılabilir. Termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarının matematiksel tanımları ve hal fonksiyonları arasındaki matematiksel tanım bağıntılarından yola çıkılarak, n_j mol saf madde ya da karışım içeren bir kapalı sistem için sırasıyla;

$$u = f(s, v) \;,\; du = Tds - pdv \qquad (7.1)$$

$$h = f(T, p) \;,\; dh = Tds - pdp \qquad (7.2)$$

$$a = f(T, v) \;,\; da = -sdT - pdv \qquad (7.3)$$

$$g = f(T, p) \;,\; dg = -sdT - vdp \qquad (7.4)$$

eşitlikleri türetilebilir. Bu eşitliklerde;

u : İç enerji,

h : Entalpi,

a : Serbest iç enerji,

g : Serbest entalpi' dir.

Kapalı sistemler için hal fonksiyonlarının bağlı olduğu s, v, p ve T hal değişkenlerine, açık sistemler için j = 1, 2, ..., i, ... olmak üzere nj molar değişkeni de katılır. Bu bağımlı değişkenler arasından bağımsız olanlara bağlı olarak açık sistemlerin hal fonksiyonları ve bu hal fonksiyonlarının tam diferansiyelleri aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$u = f(s, v, nj) \;, du = \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{v,n_j} ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{s,n_j} dv + \sum \left(\frac{\partial u}{\partial n_j}\right)_{s,v,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (7.5)$$

$$h = f(s, p, nj) \;, ds = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_{p,n_j} ds + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_{s,n_j} dp + \sum \left(\frac{\partial h}{\partial n_j}\right)_{s,v,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (7.6)$$

$$a = f(T, v, nj) \;, da = \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{v,n_j} dT + \left(\frac{\partial a}{\partial v}\right)_{T,n_j} dv + \sum \left(\frac{\partial a}{\partial n_j}\right)_{T,v,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (7.7)$$

$$g = f(T, p, nj) \;, dg = \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp + \sum \left(\frac{\partial g}{\partial n_j}\right)_{T,v,n_{j\neq i}} dn_i \qquad (7.8)$$

Buraya kadar yazılan sekiz diferansiyel eşitlik ile h = u+pv, a = u-Ts ve g = h-Ts eşitliklerinin diferansiyellerinden yaralanılarak, karışımdaki bir i bileşeninin kimyasal potansiyeli için;

$$\left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{s,v,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{s,p,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial a}{\partial n_i}\right)_{T,v,n_{j\neq i}} = \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \mu_i \qquad (7.9)$$

eşitliğinin varlığı kolaylıkla gösterilebilir. Buna göre, termodinamik fonksiyonların bir i bileşeninin molar miktarı ile farklı şartlardaki değişme hızları birbirine ve bu i bileşeninin kimyasal potansiyeline eşit olmaktadır. Kimyasal potansiyel tanımı göz önüne alınarak, açık sistemler için yazılan termodinamik

fonksiyonların tam diferansiyelleri n_j mol ve 1 mol karışım için sırasıyla aşağıdaki şekilde yazılabilir;

$$du = Tds - pdv + \sum \mu_i . dn_i \quad , \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu_i . dx_i \qquad (7.10)$$

$$dh = Tds + pdp + \sum \mu_i . dn_i \quad , \quad dH = TdS + pdp + \sum \mu_i . dx_i \qquad (7.11)$$

$$da = -sdT - pdv + \sum \mu_i . dn_i \quad , \quad dA = -SdT - pdV + \sum \mu_i . dx_i \qquad (7.12)$$

$$dg = -sdT + vdp + \sum \mu_i . dn_i \quad , \quad dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i . dx_i \qquad (7.13)$$

Molar madde miktarı sıfır iken, sistemin tüm termodinamik fonksiyonları da sıfırdır. Buna göre n_j mol ve 1 mol karışım için sabit sıcaklık ve basınçtaki termodinamik fonksiyonlar aşağıdaki gibi bulunur;

$$g = \sum \mu_i n_i \quad , \quad G = \sum \mu_i x_i \qquad (7.14)$$

$$a = g - pv = -pv + \sum \mu_i n_i \quad , \quad A = -pV + \sum \mu_i x_i \qquad (7.15)$$

$$h = g + Ts = Ts + \sum \mu_i n_i \quad , \quad H = TS + \sum \mu_i x_i \qquad (7.15)$$

$$u = h - pv = Ts + \sum \mu_i n_i \quad , \quad U = TS - pV + \sum \mu_i x_i \qquad (7.15)$$

Karışımın n_j molü için yazılan denklemlerdeki v, u, h, a ve g toplam termodinamik nicelikleri n_j molar miktarı yerine, karışımın 1 molü için yazılan denklemlerde sırasıyla V, U, H, A ve G molar termodinamik nicelikleri ile x_i mol kesrinin geçtiğine dikkat edilmelidir. Karışımın n_j molü için yazılan eşitlikler kapasite özelliği taşıdığı halde, 1 molü için yazılan eşitlikler şiddet özelliği taşımaktadır.

7.3 Kısmi Molar Özellikler

Bir bileşenin bulunduğu karışım içindeki molar hacmi, molar iç enerjisi, molar entalpisi, molar entropisi, molar serbest iç enerjisi ve molar serbest entalpisi gibi

hal fonksiyonlarına genel olarak kısmi molar özellikler adı verilir. Kısmi molar özellikler genellikle normal molar özelliklerden farklıdır. Örneğin, normal molar hacmi 18 $mL.mol^{-1}$ olan suyun etanol içindeki kısmi molar hacmi 14 $mL.mol^{-1}$, normal molar hacmi 58 $mL.mol^{-1}$ olan etanolün su içindeki kısmi molar hacmi ise 54 $mL.mol^{-1}$' dir. Kısmi molar hacimlerin normal molar hacimlerden küçük olması, su ve etanol molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinin su-su ve etanol-etanol molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha etkin olmasından kaynaklanmaktadır. Tersi olsaydı; farklı moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin, aynı moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinden daha az etkin olduğu sonucuna varılırdı. Kısmi molar hacimlerin normal molar hacme göre küçük olması karışım hazırlanırken hacim küçülmesine, büyük olması ise hacim artmasına neden olmaktadır. Karışımın hacmi ile bileşenlerin karıştırılmadan önceki hacimleri toplamının farklı olması, yani karışma sırasındaki hacim değişimi ve eğer varsa ısı alışverişi hazırlanan karışımın ideal olmadığının denel göstergesidir. Hazırlanmaları sırasında hacim değişimi ve ısı alışverişi gözlenmeyen karışımlara ideal karışımlar adı verilir. İdeal bir karışımda bulunan aynı ve farklı moleküller arasındaki etkileşmeler birbirine özdeş demektir.

Saf maddeler için yaptığımız gibi, bir karışımın n_j molü için termodinamik özellikleri genel olarak f ile, 1 molü için ise F ile simgeleyeceğiz. Bir fazın ya da homojen bir karışımın herhangi bir termodinamik özelliği sıcaklık, basınç ve bileşenlerin molar miktarlarına bağlı olarak yazılır ve tam diferansiyeli alınırsa;

$$f = f(T, p, n_j), j = 1,2,3, ..., j, ... \qquad (7.16)$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{p,n_j} dT + \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)_{T,n_j} dp + \left(\frac{\partial f}{\partial n_1}\right)_{T,p,n_{j\neq 1}} dn_1 +$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_{j\neq 2}} dn_2 + ... + \left(\frac{\partial f}{\partial n_j}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} dn_i + ... \qquad (7.17)$$

eşitliği elde edilir. Alınan f özelliği değiştikçe, ilk iki kısmi değişme hızı da değişir. Bu hızların karşılıkları, alınan f fonksiyonuna göre Eş. (7.10-13) eşitliklerinin birinden bulunur. Seçilen özellik hacim olduğunda ise birinci değişme hızı αv, ikinci değişme hızı ise $-\kappa v$ değerine eşittir. Diğer kısmi değişme hızları genel olarak;

$$\left(\frac{\partial f}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} = \bar{F}_i \qquad (7.18)$$

şeklinde simgelenir ve kısmi molar özellik olarak adlandırılır. Bu kısmi molar özellikler hal fonksiyonları için yazılırsa;

$$F \equiv v \;,\; \left(\frac{\partial v}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \equiv \bar{V}_i \text{ Kısmi molar hacim} \qquad (7.19)$$

$$F \equiv u \;,\; \left(\frac{\partial u}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \equiv \bar{U}_i \text{ Kısmi molar iç enerji} \qquad (7.20)$$

$$F \equiv h \;,\; \left(\frac{\partial h}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \equiv \bar{H}_i \text{ Kısmi molar entalpi} \qquad (7.21)$$

$$F \equiv s \;,\; \left(\frac{\partial s}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \equiv \bar{S}_i \text{ Kısmi molar entropi} \qquad (7.22)$$

$$F \equiv a \;,\; \left(\frac{\partial a}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \equiv \bar{A}_i \text{ Kısmi molar serbest iç enerji} \qquad (7.23)$$

$$F \equiv g \;,\; \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \equiv \bar{G}_i \text{ Kısmi molar serbest entalpi} \qquad (7.24)$$

şeklinde simgelenir. Bu kısmi molar özellikler Eş. (7.9) ile karşılaştırıldığında, yalnızca kısmi molar serbest entalpinin kimyasal potansiyele eşit olduğu görülür ve;

$$\mu_i \equiv \overline{G}_i \equiv \left(\frac{\partial g}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j\neq i}} \tag{7.25}$$

özdeşliği yazılır. Normal molar özellikler arasında geçerli olan tüm termodinamik eşitlikler, kısmi molar özellikler arasında da geçerlidir. Buna göre doğrudan;

$$H_i = U_i + pV_i \tag{7.26}$$

$$A_i = U_i + TS_i \tag{7.27}$$

$$G_i = \mu_i - TS_i = H_i + T\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{p,n_j} \tag{7.28}$$

$$\left[\frac{\partial(\mu_i / T)}{\partial T}\right]_{p,n_j} = -\frac{\overline{H}_i}{T^2} \tag{7.29}$$

$$\left[\frac{\partial(\mu_i / T)}{\partial p}\right]_{T,n_j} = \frac{\overline{V}_i}{T} \tag{7.30}$$

eşitlikleri yazılabilir.

Kısmi molar hacim ve kısmi molar entropinin mutlak değerleri ölçülebildiği ya da hesaplanabildiği halde, kısmi molar iç enerji ve kısmi molar serbest entalpi için mutlak değerler ne ölçülebilir ne de hesaplanabilir.

7.3.1 Gibbs-Duhem Denklemi

Gibbs ve Duhem sabit basınç ve sabit sıcaklıkta, bir karışımdaki bileşenlerin kısmi molar özelliklerinin diferansiyelleri ile molar miktarları ya da mol kesirleri arasında aşağıdaki izlenen yoldan bir bağıntı türetilmiştir. Kısmi molar özellik

tanımı Eş. (7.18)' de yerine yazılarak bulunan diferansiyelin, önce belirsiz integrali, sonra da bu integralin yeniden diferansiyeli alınır ve ilk diferansiyel ile kıyaslanırsa Gibbs-Duhem denklemi aşağıdaki şekilde ortaya çıkar;

$$df = \sum \bar{F}_i dn_i = \bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + ... + \bar{F}_i dn_i + ... \qquad (7.31)$$

$$f = \sum \bar{F}_i n_i + I = \bar{F}_1 n_1 + \bar{F}_2 n_2 + ... + \bar{F}_i n_i + ... + I \qquad (7.32)$$

$$df = \sum \bar{F}_i n_i + \sum n_i d\bar{F}_i = (\bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + ... + \bar{F}_i dn_i + ...) +$$

$$(n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + ... + n_i d\bar{F}_i + ...) \qquad (7.33)$$

$$\sum n_i d\bar{F}_i = n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + ... + n_i d\bar{F}_i + ... = 0 \qquad (7.34)$$

$$\sum x_i d\bar{F}_i = x_1 d\bar{F}_1 + x_2 d\bar{F}_2 + ... + x_i d\bar{F}_i + ... = 0 \qquad (7.35)$$

Son iki eşitlik sırasıyla, bir fazın n_j molü ve 1 molü için yazılan Gibbs-Duhem denklemidir. Çok fazlı sistemlerde fazlar üzerinden de toplam alınarak, Gibbs-Duhem denklemi;

$$\sum_\alpha \sum_i n_{i\alpha} d\bar{F}_{i\alpha} = 0 \qquad (7.36)$$

şeklinde yazılır.

7.4 İki Bileşenli Karışımlarda Kısmi Molar Özelliklerin Belirlenmesi

İki bileşenli karışımların f veya F özelliklerini veren eşitlikler ile kısmi molar özelliğin tanım bağıntısı ve Gibbs-Duhem denkleminin birlikte kullanılmasıyla aşağıdaki özdeş yöntemler uyarınca kısmi molar özellikler bulunur.

7.4.1 Analitik Yöntem

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta, karışımın f fonksiyonu bileşenlerden birinin molar miktarına bağlı olarak denel yoldan belirlenir. Örneğin, bu fonksiyon

birinci bileşeninin sabit n_1 molar miktarı ile karıştırılan ikinci bileşenin n_2 molar miktarına bağlı olarak $f = f(n_2)$ şeklinde belirlenmiş ise, ikinci bileşenin n_2 kısmi molar hacmi;

$$\bar{F}_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} \tag{7.37}$$

eşitliğinin kısmi türevinden n_2 molar miktarına bağlı olarak bulunur. Seçilen bir n_2 molar miktarındaki $\bar{F}_2$ kısmi molar özelliği Eş. (7.37)' den, toplam f özelliği ise $f = f(n_2)$' den hesaplanır. Hesaplanan bu değerler ile sabit tutulan n_1 değeri ve seçilen n_2 değeri;

$$f = n_1\bar{F}_1 + n_2\bar{F}_2 \tag{7.38}$$

eşitliğinde yerine konularak, $\bar{F}_1$ kısmi molar özelliğine geçilebilir. Aynı sonuca Gibbs-Duhem denklemi kullanılarak ta gidilebilir. Bunun için, bulunan $\bar{F}_2$ kısmi molar özelliğinin $d\bar{F}_2$ diferansiyeli alınarak, n_1 sabit değeri ve seçilen n_2 değeri ile birlikte önce;

$$n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 = 0 \tag{7.39}$$

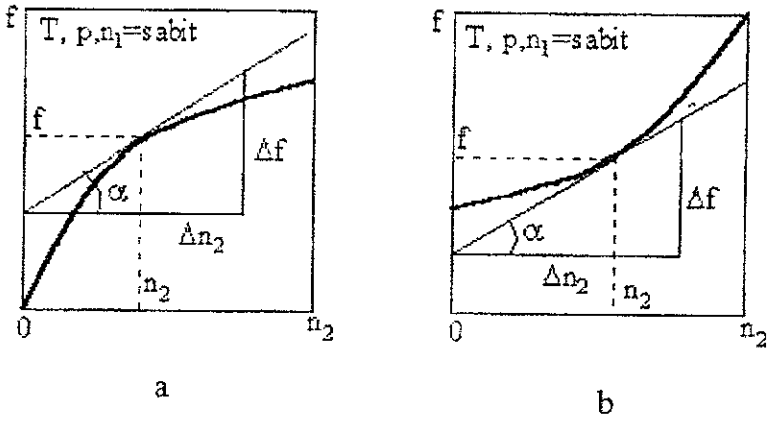
şeklinde Gibbs-Duhem denkleminde yerine yazılır. Bulunan diferansiyel denklemin integrali alınarak $\bar{F}_1$ kısmi molar özelliğine geçilir.

7.4.2 Teğet Çizme Yöntemi

Sıcaklık, basınç ve birinci bileşenin molar miktarı sabit tutularak, f özelliğinin birinci bileşeninin n_2 molar miktarı ile değişi denel yoldan belirlenerek f-n_2 grafiği çizilir. Bu grafik genellikle Şekil 7.1.a veya b' deki eğrilerden birine benzemektedir. Seçilen bir n_2 molar miktarına karşılık gelen $\bar{F}_2$ kısmi molar özelliği değerinden eğriye çizilen teğetin eğimine eşit olacağından;

$$\overline{F_2} = \left(\frac{\partial f}{\partial n_2}\right)_{T,p,n_1} = \frac{\Delta f}{\Delta n_2} = tg\,\alpha \qquad (7.40)$$

şeklinde bulunur. Teğetin çizildiği noktaya karşılık gelen f değeri de grafikten okunarak, Eş. (7.38)' den $\overline{F}_1$ kısmi molar özelliğine geçilir. Ya da $\overline{F}_2$ grafikten bulunduktan sonra, Eş. (7.39) (Gibbs-Duhem denklemi) kullanılarak $\overline{F}_1$ bulunur.



Şekil 7.1 Değişik şekillerde f-n_2 grafikleri

7.4.3 F-x_2 Eğrisine Çizilen Teğet ile Dikey Eksenleri Kesme Yöntemi

İki bileşenli bir homojen molar özelliği için sabit sıcaklık ve sabit basınçta;

$$F = \frac{f}{(n_1 + n_2)} = \frac{(n_1\overline{F}_1 + n_2\overline{F}_2)}{(n_1 + n_2)} = x_1\overline{F}_1 + x_2\overline{F}_2$$

$$= (1 - x_2)\overline{F}_1 + x_2\overline{F}_2 = \overline{F}_1 + (\overline{F}_2 - \overline{F}_1)x_2 \qquad (7.41)$$

eşitliği yazılabilir.Karışımın bileşimine bağlı olarak değişen F molar özelliği denel yoldan belirlenerek F-x_2 grafiği çizilirse, Şekil 7.2.a' da görülen ya da daha değişik biçimdeki eğriler elde edilir.Buradaki F_1 ve F_2 normal molar özellikleri, $\overline{F}_1$ ve $\overline{F}_2$ kısmi molar özellikleri, F ise karışımın toplam molar özelliğini göstermektedir. Son bağıntı, şekilde görülen eğriye herhangi bir noktada çizilen

teğetin denklemidir. Bu denklemden, $x_2 = 0$ için $F = \bar{F}_1$ ve $x_2 = 1$ için ise $F = \bar{F}_2$ olduğu görüldüğüne göre, teğetin eksenleri kestiği noktalardan sırasıyla $\bar{F}_1$ ve $\bar{F}_2$ kısmi molar özellikleri doğrudan okunur. Çizilen teğetin eğimi $\bar{F}_1 - \bar{F}_2$ olup, teğetin çizildiği noktaya bağlı olarak değişir. Bu değişme ile birlikte bileşenlerin kısmi molar özellikleri de değişir. Bir başka deyişle, kısmi molar özellikler karışımın bileşimine bağlıdır.

Teğetin eğiminin çizildiği noktadaki eğrinin eğimine eşit olduğu son bağıntının türevinden yola çıkılarak aşağıdaki şekilde kolaylıkla gösterilebilir.

$$\left(\frac{dF}{dx_2}\right) = \left(\frac{dx_1}{dx_2}\right)\bar{F}_1 + x_1\left(\frac{d\bar{F}_1}{dx_2}\right) + \bar{F}_2 + x_2\left(\frac{d\bar{F}_2}{dx_2}\right)$$

$$= -\bar{F}_1 + x_1\left(\frac{d\bar{F}_1}{dx_2}\right) + \bar{F}_2 + x_2\left(\frac{d\bar{F}_2}{dx_2}\right)$$

$$= \bar{F}_2 - \bar{F}_1 + \left(\frac{x_1 d\bar{F}_1 + x_2 d\bar{F}_2}{dx_2}\right) = \bar{F}_2 - \bar{F}_1 + \frac{0}{dx_2} = \bar{F}_2 - \bar{F}_1 \qquad (7.42)$$

Buna göre $F\text{-}x_2$ eğrisinin denklemi;

$$F = \bar{F}_1 + \left(\frac{dF}{dx_2}\right)x_2 \qquad (7.43)$$

şeklinde yazılabilir. Aynı eğrinin denklemi, birinci bileşenin mol kesrine bağlı olarak;

$$F = x_1\bar{F}_1 + x_2\bar{F}_2 = x_1\bar{F}_1 + (1 - x_1)\bar{F}_2 = \bar{F}_2 - (\bar{F}_2 - \bar{F}_1)x_1$$

$$= \bar{F}_2 - \left(\frac{dF}{dx_2}\right)x_1 \qquad (7.44)$$

şeklinde bulunur. Son iki eşitlik Şekil 7.2.a' dan yararlanılarak doğrudan yazılabilir. Şekilde görülen α açısının tanjantı için yazılabilen;

$$\left(\frac{\bar{F}_2 - F}{x_1}\right) = \left(\frac{\bar{F}_2 - \bar{F}_1}{1}\right) \qquad (7.45)$$

ve

$$\left(\frac{F-F_1}{x_2}\right)=\left(\frac{\bar{F}_2-\bar{F}_1}{1}\right) \qquad (7.46)$$

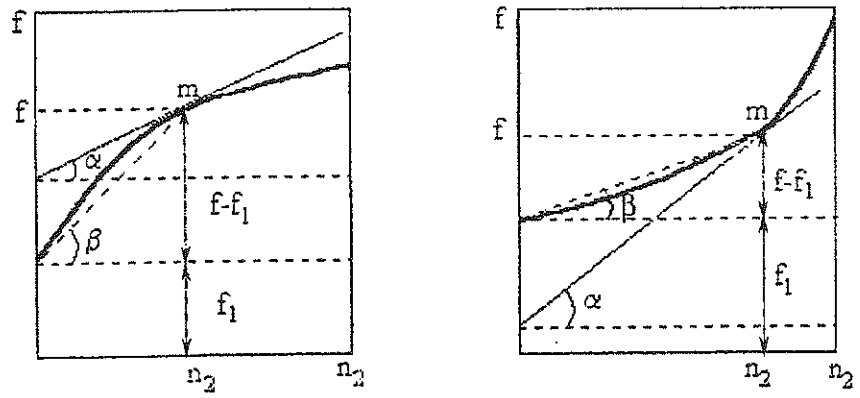
eşitliklerinden sırasıyla Eş. (7.43 ve 7.44)' e kolaylıkla geçilebilir. Eğimdeki değişmeye bağlı olarak, F-x_2 grafikleri maksimum ya da minimum veren eğriler şeklinde de ortaya çıkabilir.

İki bileşenli karışımlarda molar hacmin bileşimle değişimini veren eğrilerden biri Şekil 7.2.b' de görülmektedir (Bkz. Şekil 7.2.b). Su ve sülfürik asit karışımı için molar hacmin bileşime bağlılığı bu şekildedir. Eğrinin l noktasından çizilen teğetin dikey eksenleri kestiği noktalardan sırayla $\bar{V}_1$ ve $\bar{V}_2$ kısmi molar hacimleri doğrudan bulunmaktadır. Bu kısmi molar hacimlerin sırayla V_1 ve V_2 normal molar hacimlerden daha küçük olması H_2O ve H_2SO_4 molekülleri arasında çekim kuvvetlerinin olduğunu göstermektedir. Bu çekim kuvvetlerinden kaynaklanan hacim küçülmesi ve açığa çıkan büyük ölçüdeki ısı hazırlanan karışımın ideal olmadığını göstermektedir. Karışım ideal olsaydı, l noktası l' noktasıyla çakışmış olurdu. Eğriye m noktasından çizilen teğetin soldaki dikey ekseni kestiği noktadan $\bar{V}_1 = 0$ okunmaktadır. Yükselmekte olan sülfürik asit derişimi ile rastlanan bu durum, küçük su moleküllerinin çok büyük sülfürik asit molekülleri arasındaki boşluklara girmesinden kaynaklanmaktadır. Sülfürik asit derişiminin daha da yüksek olduğu n noktasından eğriye çizilen teğetin soldaki dikey ekseni kestiği noktadan $\bar{V}_1 < 0$ okunmaktadır. Normal molar hacmin sıfır ya da sıfırdan küçük olması imkansızdır. Kısmi molar hacmin sıfır ya da sıfırdan küçük gözükmesi ise karışan maddelerin molekül büyüklüklerinin çok farklı olması yanında, farklı moleküller arasındaki güçlü çekim kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Bir karpuz küfesine doldurulan fındıklar gibi, çok büyük

olan sülfürik asit molekülleri ile bunların arasına giren su molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri karışımın molar hacmini daha da küçülttüğünden, suyun kısmi molar hacmi sıfır ya da sıfırdan küçük olarak görünmektedir.

7.4.4 Görünen Molar Özellikler Yöntemi

Sabit sıcaklık ve basınçta, birinci bileşenin sabit miktarı üzerine ikinci bileşenin eklenmesiyle hazırlanan iki bileşenli bir homojen karışımın f özelliği, ikinci bileşenin n_2 molar miktarına bağlı olarak ölçülebilir. Deney sonuçları grafiğe geçirildiğinde Şekil 7.3.a ve b' de görülen biri ya da benzerleri elde edilir.



Şekil 7.3 Sabit sıcaklık ve basınçta birinci bileşenin sabit miktarına eklenen ikinci bileşenin n_2 molar miktarı ile iki bileşenli homojen bir karışımın f özelliğinin değişimini veren olası eğrilerden ikisi

Genellikle çözücü olarak alınan birinci bileşenin sabit tutulan miktarının özelliği f_1 ve eğri üzerinde alınan herhangi bir m noktasındaki toplam özellik f olmak üzere, ikinci bileşenin n_2 molünün eklenmesi ile ortaya çıkan özellik artması $f-f_1$ olur. Bu özellik artmasının ikinci bileşenin molar miktarına oranlanmasıyla Şekil

7.3' de görülen β açısının tanjantına eşit olarak ikinci bileşenin F_2^* şeklinde simgelenen görünen molar özelliği;

$$F_2^* = tg\beta = \frac{f - f_1}{n_2} = \frac{f - n_1 F_1}{n_2} \qquad (7.47)$$

şeklinde tanımlanır.

Şekil 7.3' de görülen eğrilere m noktalarından çizilen teğetin eğimine eşit olan tg α' nın ise doğrudan $\bar{F}_2$ kısmi molar özelliğe eşit olduğunu biliyoruz. Görünen kısmi molar özellik, çözünenin n_2 molar miktarı ya da m_2 molaritesine bağlı olarak denel yoldan;

$$F_2^* = a + bm + cm^2 + \ldots \qquad (7.48)$$

şeklinde belirlenebilir. Görünen molar özelliğin tanım bağıntısından toplam f özelliği çekilip kısmi türevi alınarak, $\bar{F}_2$ kısmi molar özelliğine aşağıdaki şekilde geçilir;

$$f = n_1 F_1 + n_2 F_2^* \qquad (7.49)$$

$$\bar{F}_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \bar{F}_2 + n_2 \left(\frac{\partial F_2^*}{\partial n_2}\right)_{n_1} \qquad (7.50)$$

7.4.5 Grafik Yöntemi

Kısmi molar miktarların grafik yolla belirlenmesi için iki yol izlenebilir. Bunlardan ilkinde karışım hazırlanırken bileşim değiştikçe ekstensif özelliklerdeki değişmeler gözlenir. Bunlar karışımın mol sayısına bölünerek, mol başına değişme (ΔQ_m) bulunur. Örneğin, kısmi molar entalpiler belirlenirken karışma sırasındaki bir mol çözelti başına absorplanan ısı miktarı belirlenir.

İkinci yolda, çeşitli bileşimdeki çözeltilerin düşünülen ekstensif özellikleri belirlenir. Belirlenen nicelikler çözeltinin mol sayısına bölünerek, mol başına Q_m bulunur. Örneğin, kısmi mol hacimleri belirlenirken çeşitli bileşimdeki çözeltilerin yoğunlukları bulunarak, bu yoğunluklar yardımı ile mol hacimleri elde edilir.

Her iki yöntemle de elde edilen veriler (ΔQ_m ve Q_m), mol kesrine karşı grafiğe alınır. Herhangi bir konsantrasyondaki kısmi molar nicelikleri bulmak için eğriye o derişimde bir teğet çizilir. Teğetin düşey eksenleri kestiği noktalar Q_1 ve Q_2' yi verir.

7.5 Çözelti Yoğunluklarının Belirlenmesi

Yoğunluk; ρ = Kütle / Hacim = m/V eşitliği ile tanımlanır. CGS birim sisteminde kütle birimi gram, hacim birimi santilitre veya mililitre alınır. Herhangi bir t ^{0}C sıcaklıktaki sabit yoğunluk;

$$\rho^t = \frac{m}{V_{cc}} \text{ (g/cc)} \qquad (7.51)$$

bağıl yoğunluk;

$$\rho_4^t = \frac{m}{V_m} \text{ (g/mL)} \qquad (7.52)$$

reşitliğiyle tanımlanır. 1 mL, 1 kg suyun en yüksek yoğunluk gösterdiği 3,98 ^{0}C' daki hacminin binde biridir. Buna göre, ρ_4^t, t derecedeki salt yoğunluğun 3,98 ^{0}C' daki suyun yoğunluğuna oranını gösterir.Salt yoğunluk ile bağıl yoğunluk arasındaki fark, 1 cc' nin 0,999973 mL olmasındandır. Çizelge 7.1 incelenirse, salt yoğunlukla bağıl yoğunluk arasındaki farkın pek çok çalışmalar için ihmal edilebileceği görülür (Tablo 7.1). Salt ve bağıl yoğunluklar birbirine;

$$\rho^t = 0{,}999973.d_4^t \qquad (7.53)$$

eşitliği ile bağlantılıdır.

Tablo 7.1 Suyun çeşitli sıcaklıklardaki salt ve bağıl yoğunlukları

$t\ ^0C$	$\rho_t(H_2O)$	$\rho_4^t(H_2O)$
0	0,999841	0,9998676
3,98	0,999973	1,0000000
20	0,998207	0,9982343
25	0,997048	0,9970751

Yoğunluk, sıvı ve gazlarda sıcaklıkla çok hızlı bir şekilde değişir. Hacim genişleme, sıcaklık katsayısı β_+ olup;

$$\beta_+ = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right).\frac{1}{V} \qquad (7.54)$$

bir çok sıvı için sıcaklıkla çok az büyür.

ΔV, derece başına hacim değişmesini göstermek üzere,

$$\beta_+ \cong \frac{\Delta V}{V} \qquad (7.55)$$

ve yoğunluğun tamamından;

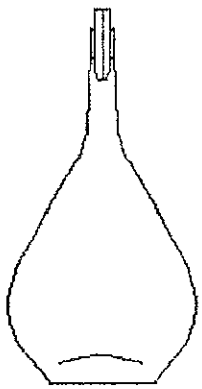
$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = -\beta \qquad (7.56)$$

yazılabilir. Su için değeri 3.10^{-4}, bir çok organik sıvı için 6.10^{-4} ile 15.10^{-4} arasındadır. Genel olarak sıvıların hacim genişleme sıcaklık katsayısı büyük olduğundan, yoğunluk belirlemeleri yapılırken iyi bir sıcaklık denetlemesi yapmak gerekmektedir.

Sıvı yoğunluklarını belirlemek için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Biz burada sadece piknometre yönteminden bahsedeceğiz.

7.5.1 Piknometre Yöntemi ile Yoğunluk Belirlenmesi

Bu yöntemle, hacmi özenle belirlenmiş kaplara doldurulan sıvı kütlesi belirlenir. Kullanılan kaplara piknometre denir. Kullanılan sıvı numunesi az ise yoğunluk ölçmede piknometre kullanılması zorunludur. Piknometrelerin hacimleri çeşitli amaçlar için 1-100 mL arasında değişebilir. Laboratuvarda bunlardan en basiti kullanılır (şekil 7.4). Bu tip piknometre ile ancak 0,001 duyarlılıkla yoğunluk belirlenmesi yapılabilir. Çünkü, hem kapiler tüpün ağzından hem de rodajlı kısımdan sürekli buharlaşma olur.



Şekil 7.4 Piknometre

Piknometre ile yoğunluk belirlemek için, öncelikle piknometrenin hacmini belirlemek gerekir. Hacmin belirlenmesinde karşılaştırma sıvısı olarak damıtık su (daha duyarlı belirlemeler için üç defa damıtık su) kullanılır. Hacmi belirlenecek piknometre önce iyice temizlenerek kurutulur. Deney anındaki nem şartlarını gerçekleştirmek amacıyla piknometrenin dış yüzeyi ıslatılıp, tüy bırakmayan bir bez (örneğin, keten veya nemli güderi) ile kurutulur.Terazi kefesinde 2-3 dakika (dk.) bekletildikten sonra tartılır. Boş tartısı alınan piknometre ayarlama sıvısı ile

(deneyde damıtık su) doldurularak kapiler tüp rodajlı ağza yerleştirilir. Kapiler tüpten taşan sıvılar özenle alındıktan sonra, piknometre termostata yerleştirilir. Termik dengenin kurulması için yaklaşık 15 dk. bekletilir. Termostattan alınan piknometre silinerek kurutulur ve tartılır. Dolu ve boş piknometre arasındaki fark piknometrenin içerdiği suyun kütlesi olarak alınır. Tablolardan suyun termostattaki yoğunluğu bulunarak, buradan piknometrenin hacmine geçilir. Aynı piknometre yıkanıp kurutulduktan sonra, yukarıda anlatılan şekilde yoğunluğu bulunacak sıvı ile doldurularak tartım alınır. Bulunan sıvının kütlesinin termostatın hacmine bölünmesiyle sıvının yoğunluğu bulunur.

Duyarlı çalışmalarda tartımlar ayarlanmış tartılarla ve çift tartım yöntemiyle yapılmalıdır. Bu tartımlar da havanın kaldırma kuvveti hesaba katılmalıdır. Havanın kaldırma kuvveti hesaba katılacaksa, kullanılan piknometreye benzeyen bir boş piknometre (dara) tartıların konulduğu kefe üzerinde bulunmalı ve bu piknometre de her tartımda önce ısıtılıp, bir bez yardımıyla kurulanmalıdır. Tartımların dara piknometre yardımıyla yapılması hem kaldırma kuvvetinin hesabını, hem de piknometre yüzeyinde adsorblanan su nedeni ile meydana gelebilecek olan belirsizlikleri önler. Piknometre içindeki sıvının gerçek kütlesi (W_0), kaldırma kuvveti hesaba katılmadan bulunan kütlesi (W), havanın yoğunluğu (ρ_H) ve kaldırma kuvveti dikkate alınarak sıvının yoğunluğu (ρ_S);

$$W_0 = W\left(1+\frac{\rho_H}{\rho_S}-\frac{\rho_H}{8{,}5}\right) \qquad (7.57)$$

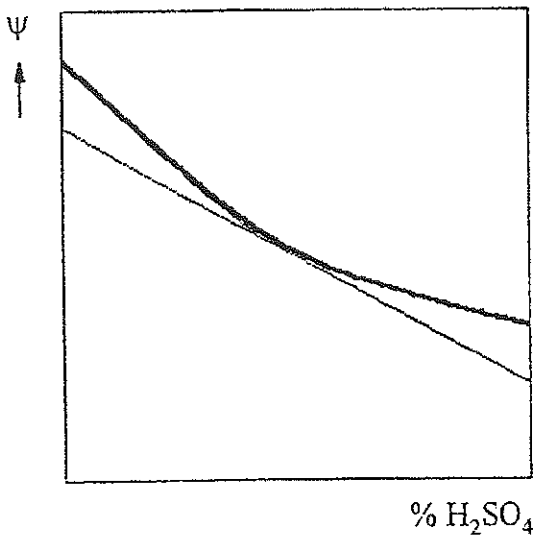
eşitliği ile bulunur.

7.6 Deneyin Yapılışı

Deneyde, HNO_3-H_2O veya H_2SO_4-H_2O sisteminin kısmi mol hacimleri incelenecektir. Deneye başlamadan önce termostat 25 ^{0}C' a ayarlanır ve çalıştırılır. Termostat hazır hale gelirken, kullanılacak çözeltiler (% 15, 30, 45, 60 HNO_3 veya % 20, 40, 80 H_2SO_4) hazırlanır. Piknometre hacimleri damıtık su kullanılarak 25 ^{0}C' de yukarıda anlatıldığı gibi iki paralel yapılarak belirlenir. Hazırlanan her çözeltinin yoğunluğu iki piknometre ile bulunarak ortalama yoğunluk değerleri bulunur.

7.7 Verilerin Değerlendirilmesi

a) Deneyde bulunan ortalama yoğunlukların tersi ($1/\rho = \Psi$) hesaplanır. Ψ-konsantrasyon grafiği çizilir (Şekil 7.5).



Şekil 7.5 Sülfürik asidin Ψ-Konsantrasyon grafiği

% 30'luk HNO_3 için Örnek Hesaplama:

Boş piknometre ağırlığı : A g

Saf su dolu piknometre ağırlığı : B g

%30 HNO_3 dolu piknometre ağırlığı : C g

Piknometre Hacmi : (B-A) g

%30 HNO_3 ağırlığı : (C-A) g

%30 HNO_3 yoğunluğu : $\rho = \frac{M}{V}$ = %30 HNO_3 ağırlığı / Piknometre Hacmi

$$= \left(\frac{C-A}{B-A}\right)$$

%30 HNO_3 Mol Kesri : $X_{HNO3} = \left(\frac{30/63}{\frac{30}{63}+\frac{70}{18}}\right)$

%30 HNO_3 Ortalama molekül ağırlığı : $M = 63.X_{HNO3} + 18.X_{H2O}$

%30 HNO_3 Kısmi Mol Hacmi: $V_k = M/\rho$

DENEY 8

SICAKLIK KATSAYISININ BELİRLENMESİ

8.1 Sıcaklık Katsayısının Belirlenmesi

Kimyasal reaksiyonların reaksiyon hızına etki eden faktörler, reaksiyona giren maddelerin türü, reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonu, sıcaklık ve katalizördür.

Bunlardan sıcaklığın etkisini inceleyelim. Genel olarak reaksiyon hızı sıcaklık değişimine karşı son derece duyarlıdır. Bilinen reaksiyonların çoğunda sıcaklığın biraz yükselmesi ile reaksiyon hızı önemli derecede artar.

Reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişmesine ilişkin ilk kantitatif bağıntı Arrhenius (1889) tarafından;

$$k = A.e^{-E_a/RT} \qquad (8.1)$$

eşitliği ile verilmiştir. Burada;

k : Reaksiyon hız sabitini,

A : Reaksiyon için karakteristik bir sabit olan Arrhenius sabitini,

E_a : Aktivasyon enerjisini,

R : Gaz sabitini,

T : Mutlak sıcaklığı,

göstermektedir. Aktivasyon enerjisi E_a ve daha büyük enerjiye sahip moleküllerin kesrini veren $e^{-E_a/RT}$ çarpanıma Boltzmann faktörü denir.

Eş. (8.1)' in logaritması alınırsa;

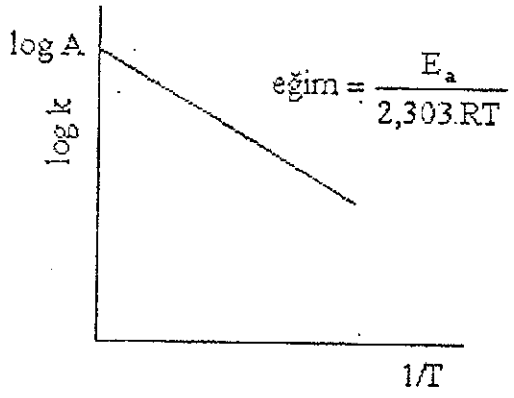
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (8.2)$$

veya

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{2{,}303.RT} \qquad (8.3)$$

eşitlikleri elde edilir. Hız sabiti k ile T sıcaklığı arasındaki ilişki üstel olduğu için, T deki küçük bir değişme hız sabitinde önemli değişikliklere yol açmaktadır.

Bir reaksiyonun değişik sıcaklıklardaki hız sabitleri ölçülerek, log k = f(1/T) grafiği çizilirse, Şekil 8.1' de görüldüğü gibi eğimi azalan bir doğru elde edilir. Elde edilen doğrunun eğiminden E_a (aktivasyon enerjisi), log k eksenini kesim noktasından log A değeri ve buradan da A değeri hesaplanabilir.



Şekil 8.1 E_a ve A' nın grafik yolla bulunması

Eş. (8.3)' ün diferansiyeli alınırsa;

$$d\log k = \frac{E_a}{2{,}303.R}.\frac{dT}{T} \qquad (8.4)$$

eşitliği elde edilir. Elde edilen eşitliğin T_1 ve T_2 sıcaklıkları arasında integrali alınırsa;

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2{,}303.R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1.T_2}\right) \qquad (8.5)$$

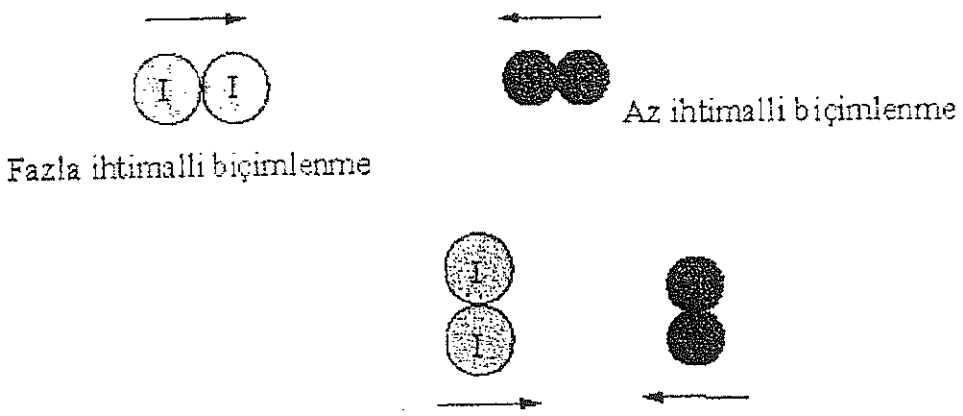
eşitliği elde edilir. Bu eşitlikten faydalanarak; çok sayıda deney yaparak eğri çizmek yerine, T_1 ve T_2 gibi iki farklı sıcaklıkta bulunan k_1 ve k_2 hız sabitleri ya da k_1/k_2 oranı Eş. (8.5) kullanılmak sureti ile reaksiyonun aktivasyon enerjisi E_a hesaplanabilir.

Şimdi yeniden başa dönelim. Bir reaksiyonun cereyan edebilmesi için moleküllerin birbirleri ile çarpışmaları ve bu çarpışmaların reaksiyon olarak sonuçlanması gerekmektedir. Neden bütün çarpışmalar reaksiyon olarak sonuçlanmaz?

Moleküller arasında her bir çarpışmanın reaksiyon olarak sonuçlanmamasının değişik nedenleri vardır.

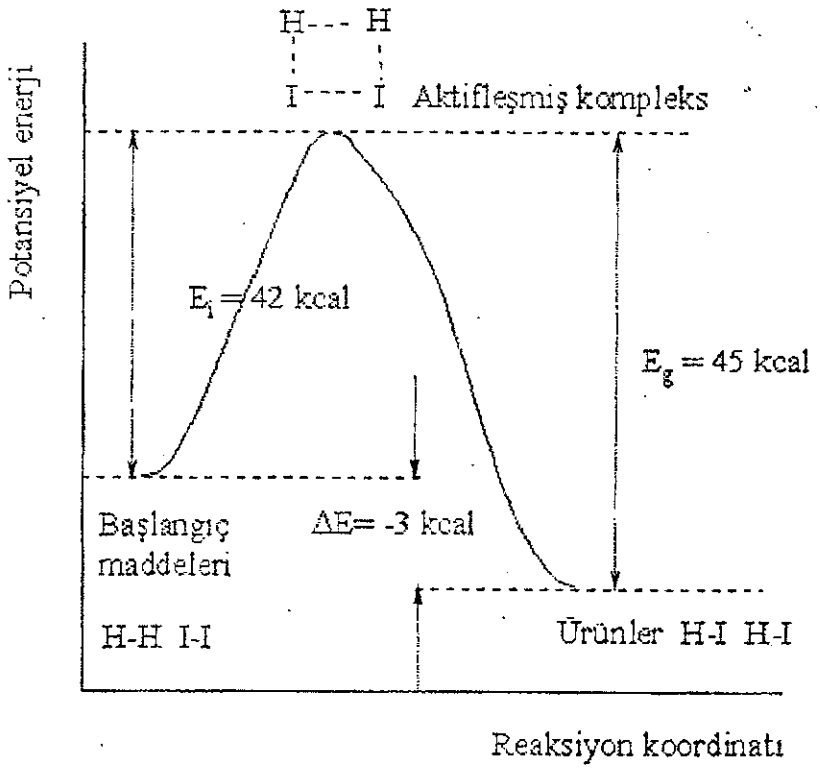
a) Arrhenius denklemindeki A sabiti,kısmen moleküllerin reaksiyonun oluşumunu sağlayacak bir düzenleme içinde bulunmaları ve çarpışma ihtimallerine bağlıdır. Örneğin, hidrojen iyodür oluşumunda öncelikle bir hidrojen ve bir iyot molekülü ardından H-I bağının oluşumunu sağlayan H-H ve I-I bağlarının kopmasına imkan verecek bir düzenleme içinde bir araya gelmedir (Şekil 8.2).

Eğer çarpışmalar istenilen düzenleme içerisinde gerçekleşmezse, moleküller herhangi bir reaksiyon olmadan bir arada duracaklardır. Çok değişik düzenlemeler bulunmasına karşın, yalnızca iki durum Şekil 8.2'de görülmektedir.



Şekil 8.2 Bir hidrojen ve bir iyot molekülünün çarpışması sırasında iki düzenleme ihtimali

b) Moleküller uygun bir düzenleme içerisinde bulunsa bile Şekil 8.3' deki potansiyel enerji diyagramından görüleceği gibi, moleküller birbirlerine yaklaştıkça, her iki molekülün elektron bulutlarının birbirlerini itmesi nedeni ile potansiyel enerjide bir artış söz konusu olacaktır.



Şekil 8.3 H_2 (g) + I_2 (g) → 2 HI (g) reaksiyonu sırasında potansiyel enerji değişimi.

Şekil 8.3' te; E_i ileriye yönelik reaksiyonun aktivasyon enerjisini, E_g geriye yönelik reaksiyonun aktivasyon enerjisini, ΔE sabit hacim ve sıcaklıkta elementlerinden hidrojen iyodürün oluşumu için gerekli enerji değişimini göstermektedir.

Arrhenius aktivasyon enerjisi E_a reaksiyona giren maddeleri bir ara düzenleme durumuna getiren ve böylece bu ara durumun bozulması ile ya reaksiyona giren

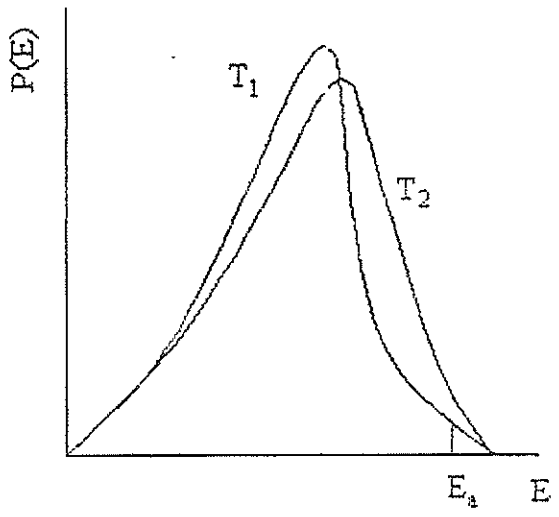
maddelerin ya da ürünlerin teşekkülüne imkan veren gerekli minimum enerji olarak düşünülebilir. Böyle bir ara ürün aktifleşmiş kompleks olarak adlandırılır. Relatif kinetik enerjileri yalnızca aktivasyon enerjisine eşit ya da ondan daha büyük olan moleküllerin çarpışmalarında reaksiyonun gerçekleşme ihtimali vardır. Yalnızca bu tür çarpışmalar reaksiyona giren maddelerin aktifleşmiş kompleks oluşturmasına imkan sağlar.

c) Belirli bir sıcaklıkta bir gaz içerisindeki bütün moleküller aynı enerjiye sahip değildir ve yalnızca en fazla enerjiye sahip olanlar reaksiyona girer.belirli bir enerjiden daha fazla enerjiye sahip moleküllerin sayısı, Boltzmann sağılım fonksiyonunun yaklaşık hali olan;

$$\frac{N_i}{N_t} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{E_i}{RT}\right)^{1/2} e^{-E_i/RT} \qquad (8.6)$$

eşitliği ile belirlidir.

Bu eşitlikte, N_i enerjileri E_i değerinden daha büyük olan moleküllerin sayısı, N_t moleküllerin toplam sayısıdır. Şekil 8.4' te moleküler enerjinin mutlak sıcaklığa bağlılığı görülmektedir.



Şekil 8.4 Moleküler enerjinin mutlak sıcaklığa bağlılığı ($T_2 > T_1$)

Denel olarak, sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı moleküller arasındaki çarpışma sayılarındaki artıştan daha hızlı olarak artar.

8.2 Hidrojen İyodürün Yükseltgenmesine Ait E_a' nın Bulunması

Hidrojen iyodürün H2O2 tarafından yükseltgenmesi üç moleküllü bir reaksiyondur.

$H_2O_2 + 2\,HI \rightleftharpoons I_2 + 2\,H_2O$

Aslında bu reaksiyon ikinci mertebeden olup, iki basamakta yürümektedir.

$H_2O_2 + HI \rightleftharpoons HIO + H_2O$ 1 (yavaş)

$HIO + HIO \rightleftharpoons I_2 + H_2O$ 2 (hızlı)

Reaksiyonun mertebesini yavaş olan birinci basamak tayin eder. Gözlenen hız ise;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[HI][H_2O_2] \qquad (8.7)$$

şeklindedir. Reaksiyon sırasında meydana gelen iyot, sodyum tiyosülfat ile indirgenir ve meydana gelen sodyum iyodür, ortamda bulunan asit ile reaksiyona sokularak HI konsantrasyonunun sabit kalması sağlanabilir.

$I_2 + 2\,Na_2S_2O_3 \rightleftharpoons Na_2S_4O_6 + 2\,NaI$

$NaI + H_2SO_4 \rightleftharpoons NaHSO_4 + HI$

HI konsantrasyonu sabit kaldığı için, reaksiyon birinci mertebeye indirgenmiş olur ve hız;

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[H_2O_2] \qquad (8.8)$$

şeklini alır. Deney iki değişik sıcaklıkta yapılırsa, k/k' oranı tayin edilerek Eş. (8.5) yardımıyla aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

8.3 Deneyin Yapılışı

Deneyimizde, 2 kronometre, mezür, karıştırıcı, 400 mL' lik iki beher, 0,1 N $Na_2S_2O_3$, 2 mL' lik pipet, derişik ve % 3' lük H_2O_2, büret, nişasta çözeltisi, buz, NaI, deney tüpü, derişik H_2SO_4 ve termometre kullanacağız.

200 mL su içerisinde 3 mL derişik H_2SO_4 iyice karıştırıldıktan sonra 1 g Nal ve biraz nişasta çözeltisi ilave edilerek karıştırılır. Büretten 2 mL 0,1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi akıtılır. Elde edilen çözelti bir tüp içine konan 2 mL % 3' lük ve 1 mL derişik H_2O_2 çözeltisi ile buzlu suda soğutulur. Çözeltiler termal dengeye gelmesi için 15 dk. bekletilir. Çözeltiler termal dengeye geldikten sonra reaksiyon karışımına 3 mL H_2O_2 ilave edildiği anda kronometrelerden biri çalıştırılır. H_2O_2' nin ilave edildiği anda;

$$H_2O_2 + 2\,HI \rightleftharpoons I_2 + 2\,H_2O$$

reaksiyonu başlamıştır. Fakat bu denkleme göre oluşan iyot, derhal ortamda bulunan $Na_2S_2O_3$ tarafından indirgendiği için nişastanın mavi rengi görülmez. İlave $Na_2S_2O_3$' in tamamı reaksiyona girdikten sonra açığa çıkan iyot, nişasta ile mavi renk verir. Bu renk görülünce kronometre durdurulur. Aynı anda diğeri çalıştırılır ve geçen süre kaydedilir. Birinci kronometre sıfır durumuna getirilir. Aynı anda diğeri çalıştırılır ve geçen süre kaydedilir. Birinci kronometre sıfır durumuna getirilir. Tekrar 1 mL $Na_2S_2O_3$ çözeltisi ilave edilir. Mavi renk görüldüğü anda ikinci kronometre durdurulur. Geçen süre kaydedilir ve öteki kronometre çalıştırılır. Bu işleme 10 mL $Na_2S_2O_3$ çözeltisi harcanıncaya kadar devam edilir.

Reaksiyon karışımının sıcaklığı titrasyondan önce ve sonra ölçülür, değişme varsa ortalama alınır. Bundan sonra deneme oda sıcaklığında veya istenilen bir sıcaklıkta tekrarlanır.

8.4 Sonuçların Değerlendirilmesi

Asidik ortamda NaI ile H_2O_2 arasındaki reaksiyon birinci mertebeden olduğuna göre hız ifadesi;

$$V = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \qquad (8.9)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitliğin integrali alınırsa hız sabiti için;

$$k = \frac{2,303}{t}.\log\frac{[A]_0}{[A]} \qquad (8.10)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlikteki $[A]_0$ ve $[A]$ sırasıyla H_2O_2' nin başlangıç ve t anındaki konsantrasyonlarıdır. Bu eşitlik iki farklı sıcaklık için yazılıp oranlanırsa;

$$\frac{k_2}{k_1} = \log\frac{\left(\frac{[A]_0}{[A]_2}\right)}{\left(\frac{[A]_0}{[A]_1}\right)} \qquad (8.11)$$

eşitliği elde edilir. Farklı sıcaklıklardaki deneylerde her defasında aynı miktarda tiyosülfat ilave edildiğinde, açığa çıkan iyot her defasında eşit olacaktır. Açığa çıkan iyot da harcanan H_2O_2' e eşit olduğundan her bir sıcaklık için aynı miktarda tiyosülfat ilave edildiğinden ortamda kalan H_2O_2 eşit olacaktır. Yani $[A]_2 = [A]_1$ olacaktır. Böylece eşitlik;

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{t_1}{t_2} = G \qquad (8.12)$$

şeklini alır. Buradaki G terimine reaksiyonun sıcaklık katsayısı adı verilir. Elde edilen verilerle aşağıdaki tablo hazırlanır.

$S_2O_3^{2-}$ sarfiyatı, mL	t_1 (s) T_1 sıcaklığında	t_2 (s) T_2 sıcaklığında	t_1/t_2

Tabloda hesaplanan t_1/t_2 değerlerinin ortalaması alınır ve Q testi ile yapılır. Daha sonra Eş. (8.5)' den faydalanarak aktivasyon enerjisi E_a hesaplanır.

8.5 Örnek Problemler

Örnek 8.1 : Azot peroksitin 25 ^{0}C' daki hız sabiti $3,46.10^{-5}$, 65 ^{0}C' daki hız sabiti $4,87.10^{-3}$ olduğuna göre, azot peroksitin aktivasyon enerjisini hesaplayınız?

Çözüm :

Eş. (8.5)' ten aktivasyon enerjisi bulunabilir.

$$\log\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2,303.R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1.T_2}\right)$$

$$\log\frac{4,87.10^{-3}}{3,46.10^{-5}} = \frac{E_a}{2,303.1,987}\left(\frac{338 - 298}{298.338}\right)$$

$E_a = 24800$ cal.mol^{-1} olarak bulunur.

Örnek 8.2 : $C_2H_5I + OH \rightarrow C_2H_5OH + I^-$ reaksiyonunun 298 K' de ki hız sabiti k = 5,03. 10^{-3} $M^{-1}.s^{-1}$, 333 K' de hız sabiti k = 6,71 $M^{-1}.s^{-1}$ olduğuna göre;

a) Reaksiyonun aktivasyon enerjisini,

b) 306 K' de ki hız sabitini hesaplayınız?

Çözüm :

Eş. (8.5)' ten aktivasyon enerjisi ve 306 K' deki hız sabiti bulunabilir.

a)

$$\log\frac{6,71}{5,03.10^{-3}} = \frac{E_a}{2,303.1,987}\left(\frac{333-298}{298.333}\right)$$

$E_a = 21300$ cal.mol^{-1} olarak bulunur.

b) Bulunan aktivasyon enerjisini Eş. (8.5)' te yerine koyarsak;

$$\log\frac{k_2}{6,71} = \frac{21300}{2,303.1,987}\left(\frac{333-306}{333.306}\right)$$

$k_2 = 0,40$ $M^{-1}.s^{-1}$ olarak 306 K' deki hız sabiti bulunur.

Örnek 8.3 : Bir tepkimenin 400 K' de % 50' si 1,50 dakikada, aynı tepkimenin 430 K' de ise % 50' si 0,50 dakikada tamamlanıyor. Tepkimenin aktivasyon enerjisini j.mol^{-1} olarak hesaplayınız?

Çözüm :

Bir tepkimenin % 50' sinin tamamlanması için geçen zamana yarılanma süresi denir. Tepkime derecesi ne olursa olsun, yarılanma süresi tepkime hız sabiti ile ters orantılıdır. Bunun için Arrhenius denklemindeki k_2/k_1 yerine $(t_{1/2})_1/(t_{1/2})_2$ oranı alınarak hesaplama yapılabilir.

$$\log\frac{(t_{1/2})_1}{(t_{1/2})_2} = \frac{E_a}{2{,}303.R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1.T_2}\right)$$

$$\log\frac{1{,}5(dk)}{0{,}5(dk)} = \frac{E_a}{2{,}303.8{,}314(j.mol^{-1}.K^{-1})}\left(\frac{430-400}{400.430}\right)$$

$E_a = 52367\ j.mol^{-1}$ olarak bulunur.

DENEY 9

İLETKENLİK İLE ÇÖZÜNÜRLÜK TAYİNİ

9.1. İletkenlik Hakkında Genel Bilgi

İletkenlerin elektrik akımının geçmesine karşı gösterdikleri engelleyici etkiye direnç denir. Birinci sınıftan bir iletkenin direnci, boyutları ve iletkenin yapıldığı maddenin özelliklerine bağlıdır. G.S.Ohm (1787-1854) yasasına göre bir iletkenin direnci;

$$R = \rho \frac{l}{S} \qquad (9.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada *l* uzunluk, S kesit, ρ ise maddenin yapısına bağlı olan bir sabit olup öz direnç olarak adlandırılır.

Bu eşitlik ikinci sınıf iletkenler yani elektrolitik çözeltiler için de geçerlidir. Bu durumda uzunluk yerine elektrotlar arasındaki uzaklık, kesit yerine ise elektrotların karşı karşıya gelebilen yüzeylerinden birinin alanıdır. Bu alana etkin kesit denir. Elektrolit çözeltilerde direnç yerine, direncin tersi olarak tanımlanan iletkenlik ile daha çok ilgilenilir. Benzer şekilde öz dirençten daha çok, öz direncin tersi olarak;

$$K = \frac{1}{\rho} \qquad (9.2)$$

şeklinde tanımlanan öz iletkenlik kullanılır. Son iki denklem birleştirildiğinde bir iletkenlik hücresi içindeki elektrolitin öz iletkenliği için;

$$K = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{S} \qquad (9.3)$$

yazılabilir. İletkenlik hücresi değişmedikçe S kesiti ile elektrotlar arasındaki *l* uzaklığı sabit kalacağından *l*/S oranı da sabit kalır ve;

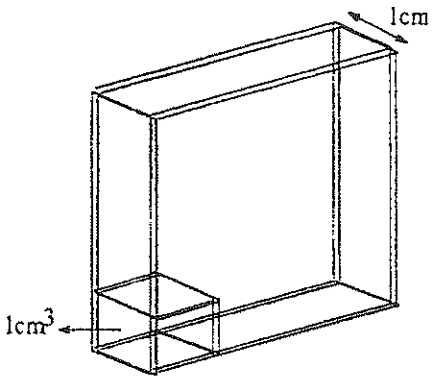
$$k = \frac{l}{S} \qquad (9.4)$$

şeklinde hücre sabiti olarak tanımlanır. Son iki denklemden hücre sabiti için;

$$k = K.R \qquad (9.5)$$

eşitliği yazılabilir.

Öz direncin birimi Eş. (9.1)' den ohm. cm olarak bulunabilir. Öz direncin tersi olan öz iletkenliğin birimi $ohm^{-1}cm^{-1}$, hücre sabitinin birimi ise cm^{-1}' dir. Şekil 9.1' de görüldüğü gibi aralarında 1 cm uzaklık bulunan elektrotların her bir cm^2' lik yüzeyleri arasında yer alan 1 cm^3 hacmindeki çözeltinin direncinin tersine öz iletkenlik denir.



Şekil 9.1 Öz iletkenlik ve eşdeğer iletkenliğin karşılaştırılması

Bir tuzun öz iletkenliği çözeltinin öz iletkenliğinden suyun öz iletkenliği çıkarılarak bulunur.

$$K_{tuz} = K - K_{su} \qquad (9.6)$$

Şekil 9.1' de görüldüğü gibi aralarında 1 cm uzaklık bulunan, birbirine paralel iki elektrot arasında yer alan 1 eşdeğer gram elektrolit çözeltinin iletkenliğine eşdeğer iletkenlik adı verilir.

Kimyada kullanılan büyüklüklerin çoğu ya mol başına ya da eşdeğer gram başına verilmektedir. Bu yüzden de eşdeğer iletkenlik tanımlanmıştır. Normalitesi N olan bir çözeltinin bir eşdeğer gram madde içeren kısmının hacmi V_1; n^1 çözünen maddenin gram sayısı, V ise çözeltinin toplam hacmi olmak üzere normalitenin tanım bağıntısından;

$$N = \frac{m}{E}.\frac{1000}{V} = n^1\frac{1000}{V}$$

$$V_1 = \frac{V}{n^1} = \frac{1000}{N} \qquad (9.7)$$

olarak bulunur. Buna göre öz iletkenliği K olan ve V_1 hacminde bir eşdeğer gram elektrolit içeren çözeltinin iletkenliği yani eşdeğer iletkenlik için;

$$\wedge = K.V_1 = \frac{K.1000}{N} \qquad (9.8)$$

eşitliğini yazabiliriz. Eşdeğer iletkenliğin birimi $ohm^{-1}cm^2eg^{-1}$ dir. Az çözünen bileşiklerin doygun çözeltilerinin eşdeğer iletkenlikleri ölçülerek, doygun çözeltinin derişimi yani çözünürlüğü hesaplanabilir.

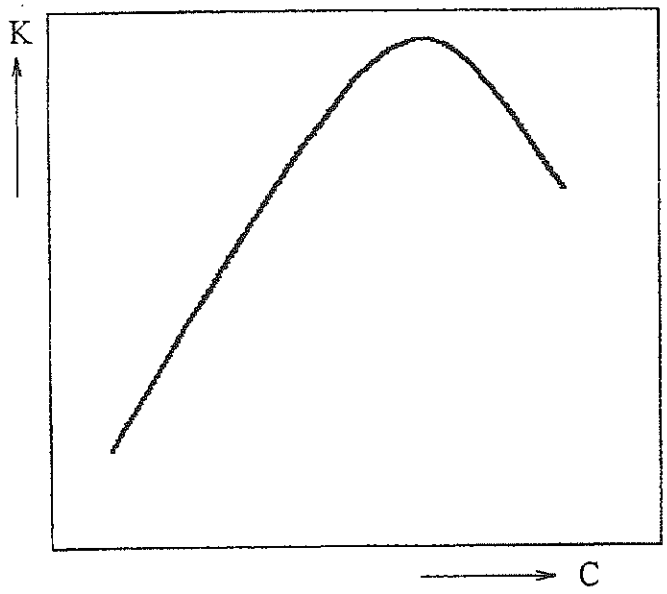
Öz iletkenlik ve eşdeğer iletkenlik sıcaklıkla değiştiğinden iletkenlik ölçümleri daima sabit sıcaklıkta yapılmalıdır. Birinci sınıf iletkenlerin iletkenlikleri sıcaklık yükseldikçe düştüğü halde, ikinci sınıf iletkenlerin yani elektrolitlerin iletkenlikleri sıcaklıkla artar. Bu yüzden elektrolizler mümkün olduğu kadar yüksek sıcaklıklarda yapılmalıdır. Sıcaklıkla çözücünün viskozitesi ve dolayısıyla iyonların hareketini engellemesi azalacağından iletkenlik artar. Çok seyreltik

çözeltiler için iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı yalnızca viskozitenin değişmesinden ileri gelir.

P. Walden (1863-1937) eşdeğer iletkenlikle viskozite çarpımının sıcaklık değiştikçe sabit kaldığını denel olarak göstermiş ve iki ayrı sıcaklık için;

$$\eta_1 \Lambda_1 = \eta_1 \Lambda_1 \qquad (9.9)$$

Öz iletkenliğin derişime bağlılığı denel olarak gözlenmiştir. Önceleri, çözelti deriştikçe artan öz iletkenlik, belli bir derişimden sonra derişimin artmasıyla azalmaktadır. Derişim arttıkça iyonların serbest hareket etmeleri engellendiği için öz iletkenlik düşmektedir. Serbest hareket edebilen iyonların sayısı en büyük olduğu zaman öz iletkenlikte en büyük değerini alır. Öyleyse öz iletkenliğin derişime bağlılığı Şekil 9.2' de görülen maksimumdan geçen bir eğri verir.



Şekil 9.2 Öz iletkenliğin derişime bağlılığı

Erimiş tuzların öz iletkenliklerinin, bu tuzların çözeltilerinin öz iletkenliklerinden daha büyük olduğunu yeri gelmişken belirtelim.

Deneyler kuvvetli elektrolitlerle zayıf elektrolitlerin eşdeğer iletkenliklerinin derişime farklı şekilde bağlı olduğunu göstermiştir. Her iki tür elektrolitte de iletkenliğin seyrelme ile artarak sonsuz seyreltik halde en büyük değere ulaştığı yine denel olarak gözlenmiştir. Zayıf elektrolitlerde iletkenlik derişimle çok fazla değiştiği halde, kuvvetli elektrolitlerde daha az değişir. Sonsuz seyreltik çözeltilerin iletkenlikleri sınır iletkenlik olarak adlandırılır ve $\wedge^{\circ}$ şeklinde gösterilir. Sınır iletkenliği, üç ayrı grup elektrolit için aşağıda verilen değerler arasında bulunabilmektedir.

Asitler: $\wedge^{\circ} = 345 - 395$ $ohm^{-1}cm^2eg^{-1}$

Bazlar : $\wedge^{\circ} = 205 - 240$ $ohm^{-1}cm^2eg^{-1}$

Tuzlar: $\wedge^{\circ} = 65 - 145$ $ohm^{-1}cm^2eg^{-1}$

Zayıf ve kuvvetli elektrolitlerde eşdeğer iletkenliğin derişime bağlılığı deneysel ve kuramsal olarak araştırılmıştır. Zayıf elektrolitlerde herhangi bir derişimdeki iletkenliğin sınır eşdeğer iletkenliğine oranı;

$$\alpha = \frac{\wedge}{\wedge^{0}} \qquad (9.10)$$

şeklinde ayrışma derecesini vermektedir. Bu eşitlik, zayıf elektrolitlerin ayrışma sabitini, ayrışma derecesi ve derişime bağlayan eşitlikte yerine konursa Ostwalt' ın seyreltme yasası olarak bilinen;

$$K_C = \frac{\left(\frac{\wedge}{\wedge^{0}}\right)^2}{1-\left(\frac{\wedge}{\wedge^{0}}\right)}.C = \frac{\wedge^2}{(\wedge^{0}-\wedge).\wedge}.C \qquad (9.11)$$

eşitliği bulunur.

Çok seyreltik çözeltilerdeki $\wedge$ eşdeğer iletkenliği sonsuz seyreltik haldeki $\wedge^{\circ}$ sınır iletkenliğine yaklaşık olacağından Eş. (9.11)' de, paydaki $\wedge \cong \wedge^{\circ}$ alınabilir

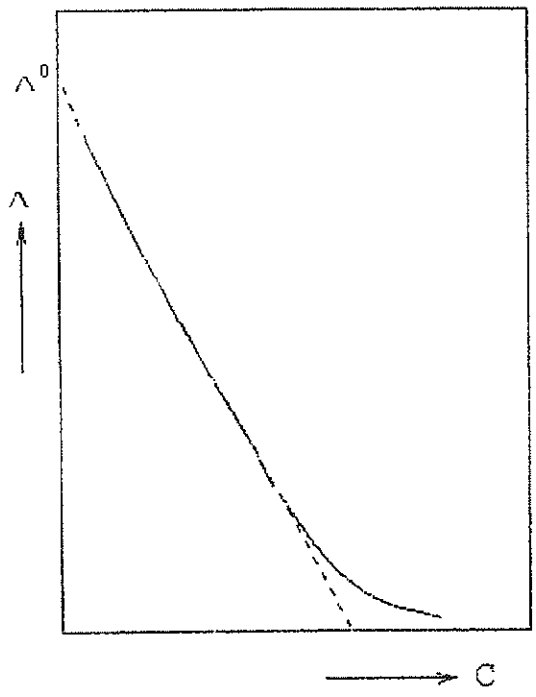
ve paydadaki $\wedge^{\circ}$ ile sadeleştirilebilir. Bu durumda eşdeğer iletkenliğin derişime bağlılığı için;

$$K_C \cong \frac{\wedge^0}{(\wedge^0 - \wedge)}.C$$

$$\wedge^0 - \wedge \cong \frac{\wedge^0}{K_C}.C$$

$$\wedge = \wedge^0 - \left(\frac{\wedge^0}{K_C}\right).C \qquad (9.12)$$

eşitliği bulunur. Eğer zayıf elektrolitlerde eşdeğer iletkenlik derişim değerlerine karşı grafiğe geçirilirse Şekil 9.3' de görüldüğü gibi bir eğri elde edilir. Derişim küçük olduğundan değişimin doğrusal olduğu ve Eş. (9.12)' ye uyduğu görülmektedir. Bu doğrusal kısım uzatılarak $\wedge$ eksenini kestiği noktadan $\wedge^{\circ}$ sınır iletkenliği bulunur.



Şekil 9.3 Zayıf elektrolitlerde eşdeğer iletkenliğin derişimle değişmesi

Kuvvetli elektrolitlerde iyon sayısının çokluğundan iyon bulutları oluşur ve bulutlar iyonların serbest hareketini önler. Bu engelleme derişimle eşdeğer iletkenliğin azalmasına yol açmaktadır. F. Kohlrausch (1840-1910) tarafından kuvvetli elektrolitlerde eşdeğer iletkenliğin derişimin karekökü ile doğrusal olarak azaldığı denel olarak belirlenmiş ve;

$$\wedge = \wedge^{\circ} - a\sqrt{C} \qquad (9.13)$$

eşitliğiyle verilmiştir.

A sabitinin sıcaklığa, sınır iletkenliğine, çözücünün D dielektrik sabitine ve η viskozitesine bağlı olduğu Debye, Hückel ve Onsegar tarafından kuramsal olarak bulunmuş ve son eşitlik;

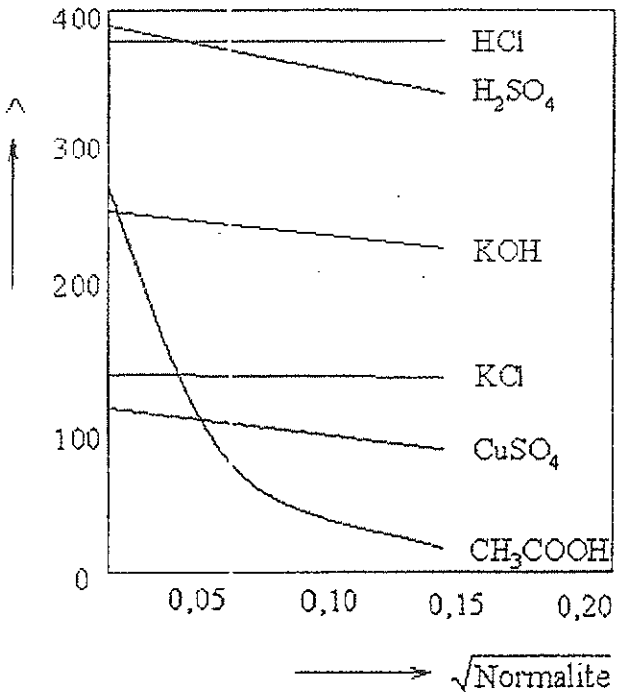
$$\wedge = \wedge^{0} - \left[\frac{82,4}{(DT)^{1/2}\eta} + \frac{8,20.10^{8}}{(DT)^{3/2}} \wedge^{0}\right]\sqrt{C} \qquad (9.14)$$

şeklinde veya daha basit olarak;

$$\wedge = \wedge^{\circ} - (60,21 + 0,2289 \wedge^{\circ})\sqrt{C} \qquad (9.15)$$

şeklinde verilmiştir. Kuvvetli elektrolitlerde $\wedge / \wedge^{\circ}$ oranı iletkenlik oranı olarak adlandırılır. Ayrışma derecesi yerine kullanılamaz. Kuvvetli elektrolitlerin ayrışma derecesi her durumda 1' dir.

Buna göre kuvvetli elektrolitlerin eşdeğer iletkenliklerinin derişimin karekökü ile doğrusal olarak azaldığı Şekil 9.4' te görülen eşdeğer iletkenlik-normalitenin karekökü grafiğinden anlaşılmaktadır. Zayıf elektrolit olan asetik asit için bir eğri elde edilmektedir. Bu durum zayıf elektrolitlerin hiç bir derişimde Eş. (9.13)' e uymadığını gösterir. Derişim arttıkça kuvvetli elektrolitler için bulunan doğrulardan sapmalar olur. Doğrulardaki düşüş Şekil 9.4' ten görüldüğü gibi anyon ve katyon değerliklerine bağlı olarak artar.



Şekil 9.4 Kuvvetli ve zayıf elektrolitlerde eşdeğer iletkenliğin derişimin karekökü ile değişimi

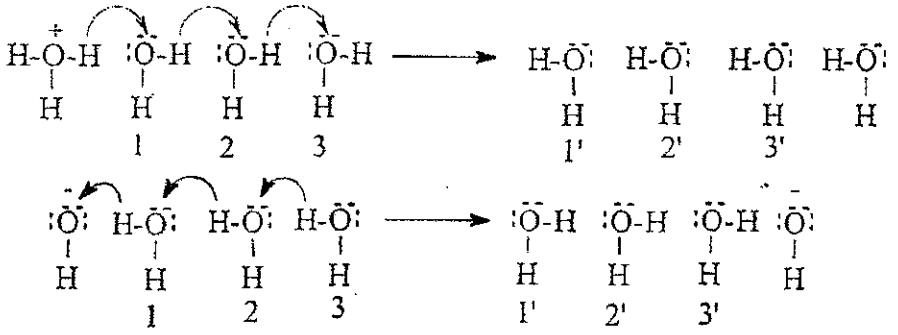
Yine şekilden görüldüğü gibi asit ve bazların iletkenlikleri aynı derişimdeki tuzların iletkenliklerinden çok daha büyüktür. Aradaki bu fark hidroksonyum ve hidroksil iyonlarının su ile girdiği protoliz reaksiyonundan ileri gelmektedir. Bu iyonlar kendileri hareket etmemekte, yüklerini su molekülleri üzerinden aktarmaktadırlar. Hidroksonyum ve hidroksil iyonlarında protoliz ile yük kayması sırasıyla Şekil 9.5' te görüldüğü gibidir.

Elektrotları arasındaki uzaklık *l* olan bir elektroliz hücresine V gerilimi uygulandığında meydana gelen elektrik alanının ε şiddeti;

$$\varepsilon = \frac{V}{l} \qquad (9.16)$$

şeklinde tanımlanabilir. Bu alanın etkisiyle pozitif iyonlar katoda, negatif iyonlar ise anoda hareket ederler. Elektrotlara doğru bir saniye içinde iyonların aldığı

yola göçme hızı denir ve u ile gösterilir. Göçme hızı, iyonun gerçek hızından daha küçüktür. Çünkü, iyonlar elektrotlara doğrudan hareket edemeyip çarpışmalar dolayısıyla zikzak yol izlerler.



Şekil 9.5 Hidroksonyum ve hidroksil iyonlarında yük kayması

Göçme hızı u, alan şiddetine bağımlıdır. Uygulanan V gerilimi ne kadar büyük ve elektrotlar arasındaki *l* uzaklığı ne kadar küçükse, yani ε elektrik alanı ne kadar şiddetli ise iyonların göçme hızı da o kadar büyüktür. Birim elektrik alanı başına göçme hızındaki değişme iyon hareketliliği olarak tanımlanır ve;

$$V = \frac{u}{\varepsilon} \qquad (9.17)$$

şeklinde gösterilir. Göçme hızının birimi cm s^{-1}, elektrik alanının birimi ise V.cm^{-1} olduğundan, iyon hareketliliğinin birimi cm s^{-1}/ V.cm^{-1} = $cm^2V^{-1}s^{-1}$ olur. Buna göre iyon hareketliliği, elektrik alanının 1 V.cm^{-1} değiştiğinde, göçme hızının kaç cm s^{-1} değiştiğini gösterir. Göçme hızı u olan bir iyon elektrotlar arasındaki *l* uzaklığını;

$$t = \frac{l}{u} \qquad (9.18)$$

süresinde alır. Bu süre oldukça büyük olduğundan her elektroliz oldukça uzun sürede tamamlanır.

Bir eşdeğer gram iyonun veya değerliği bir olan bir mol iyonun taşıdığı elektrik miktarı olan bir Faraday, iyon hareketliliği ile çarpılarak eşdeğer iyon iletkenliği;

$$\lambda = v\,F \tag{9.19}$$

şeklinde tanımlanır. İyon hareketliliği ve Faraday' ın birimleri yerine yazıldığında eşdeğer iyon iletkenliğinin birimi;

$$[\lambda] = \frac{cm^2}{V.s}\frac{A.s}{eg} = \frac{cm^2}{V.s}\frac{V.s}{ohm.eg} = \frac{cm^2}{ohm.eg} \tag{9.20}$$

olarak bulunur. Bu da yukarıda verdiğimiz eşdeğer iletkenliğin birimi ile aynıdır. Burada V voltu, A amperi, s saniyeyi, eg ise eşdeğer gramı simgelemektedir. Bir elektrolitin eşdeğer iletkenliği, o elektrolitin eşdeğer iyon iletkenliklerinin toplamına eşit olup;

$$\wedge = v_- F + v_+ F = \lambda_+ + \lambda_- \tag{9.21}$$

şeklinde gösterilir. Eğer, çözeltinin sonsuz seyreltik olduğu andaki iletkenlik yani sınır iletkenliği için de benzer şekilde

$$\wedge^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0 \tag{9.22}$$

eşitliği yazılabilir. λ_+^0 ve λ_-^0 sonsuz seyreltik çözeltide sırasıyla katyon ve anyonun sınır eşdeğer iyon iletkenliklerini göstermektedirler. İyonların bu sınır iletkenlikleri içinde bulundukları çözeltiye bağlı değildir. Örneğin klorür iyonlarının sınır iletkenliği sonsuz seyreltik HCl ve sonsuz seyreltik NaCl çözeltilerinde aynıdır. Deneyle tayin edilemeyen bazı maddelerin sınır eşdeğer iletkenlikleri bu özellikten yararlanılarak hesaplanabilir. Bu işlem, sonsuz seyreltik çözeltilerde sınır eşdeğer iletkenliklerinin toplanıp çıkarılmasıyla yapılır.

Anyon ve katyonun karşılıklı göçü ile elektrik yükleri taşınmakta ve akım bir elektrottan diğerine iletilmektedir. Geçen elektrik akımının bir kısmını katyonlar bir kısmını da anyonlar taşımaktadırlar. Bu akımlar katyon ve anyonun eşdeğer iyon iletkenlikleri ile doğru orantılıdır. Katyon ve anyon iletkenliklerinin toplam iletkenliğe oranı J.W. Hittorf (1824-1914) tarafından taşıma sayısı olarak tanımlanmıştır. Buna göre AB elektrolitinde katyon ve anyonların taşıma sayısı için, taşıma sayısının tanımı ve yukarıda yazdığımız eşitliklerden yararlanılarak;

$$t_+ = \frac{\lambda_+}{\wedge} = \frac{V_+}{V_+ + V_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \qquad (9.23)$$

$$t_- = \frac{\lambda_-}{\wedge} = \frac{V_-}{V_+ + V_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad (9.24)$$

$$t_+ + t_- = 1 \qquad (9.25)$$

eşitlikleri yazılabilir. Taşıma sayıları Hittorf yöntemi ve sınır yüzeyinin yer değiştirmesi yöntemiyle ölçülür. Hittorf yönteminde üç bölmeli bir elektroliz hücresi alınarak anot ve katotta elektrolit değişimindeki azalma ölçülür. Bu azalma anot bölmesinde katyonların göçme hızı, katot bölmesinde ise anyonların göçme hızı ile doğru orantılıdır. Bu hızlar da katyon ve anyonun taşıma sayısı ile orantılı olduğundan taşıma sayısı kolaylıkla hesaplanabilir. Sınır yüzeyinin yer değiştirmesi yönteminde katyonları aynı anyonları farklı veya anyonları aynı katyonları farklı elektrolitlerin aralarında yoğunluk ve renk farkı bulunan çözeltileri kullanılır. Ayrı fazlar halinde dikey elektroliz kabına konan bu çözeltiler beraberce elektroliz edilir. Devreden geçen faraday sayısı ve değişen çözelti yüzeyinin taradığı hacimde hareket eden iyonun eşdeğer gram sayısı ölçülür. Devreden geçen faraday sayısı, hareket eden iyonun taşıma sayısıyla çarpılıp, bu iyonun eşdeğer gram sayısına eşitlenerek taşıma sayısı hesaplanır.

Az çözünen tuzların çözünürlükleri doygun çözeltisinin öz iletkenlikleri ölçülerek tayin edilebilir. Bu tür çözeltilerin sınır eşdeğer iletkenliği iyonların sınır eşdeğer iyon iletkenliklerinin toplamına eşit olabilir. $\wedge^{\circ}$ sınır iletkenliği ile Ç çözünürlüğü arasında;

$$\wedge^{0} = \lambda_{+}^{0} + \lambda_{-}^{0} = \frac{(K_{Ç} - K_{s}).1000}{Ç} \qquad (9.26)$$

eşitliği yazılabilir. Burada $K_{ç}$ çözeltinin, K_{s} ise iletkenlik suyunun öz iletkenliğidir. λ_{+}^{0} ve λ_{-}^{0} ile K_{s} tablolardan alınabileceğinden yalnızca $K_{ç}$ ölçülerek Ç çözünürlüğü normalite olarak Eş. (9.26)' dan hesaplanabilir. İki ayrı sıcaklıktaki çözünürlükler arasında;

$$\log\frac{Ç_2}{Ç_1} = \frac{\Delta H_f}{2{,}303.R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad (9.27)$$

eşitliği geçerlidir. Buradaki ΔH_f çözelti oluşum entalpisidir. İki ayrı sıcaklıktaki çözünürlük tayin edilerek bu değer Eş. (9.27)' den hesaplanabilir.

Hücre sabiti belirlenmiş bir hücre içine konulan iletkenlik suyu ile az bir miktar $BaSO_4$ iyice karıştırılır. Çözünmeden geriye kalan $BaSO_4$ çöküp çözelti duru hale geldikten sonra temizlenmiş elektrotlar çözeltiye daldırılarak hücre belli sıcaklıktaki termostata yerleştirilir. Termik denge kurulduktan sonra Wheatston köprüsü ile R direnci ölçülür. Aynı işlem bir başka sıcaklık için tekrarlanır. Bu sıcaklıklar 10 ve 30 ^{0}C olabilir. Bu sıcaklıklar arasında suyun öz iletkenliği yaklaşık 10^{-6} $ohm^{-1}cm^{-1}$ olarak, Ba^{2+} ve SO_4^{2-} iyonlarının sınır eşdeğer iyon iletkenlikleri sırasıyla 63,6 ve 79,8 $ohm^{-1}cm^{2}eg^{-1}$ olarak alınabilir.

9.2 Deneyin Yapılışı

250 mL' lik bir beher içerisine 200 mL saf su doldurulur ve 25 ^{0}C' de suyun öz iletkenliği ölçülür. Daha sonra yine sabit 25 ^{0}C' de beher içerisine az bir $BaCO_3$ atılarak iyice karıştırılır, çözünmeden geriye kalan $BaCO_3$ çöküp çözelti duru hale geldikten sonra çözeltinin öz iletkenliği ölçülür. Bu işlem 45 ve 55 ^{0}C sabit sıcaklıkta da tekrarlanır.

9.3 Sonuçların Değerlendirilmesi

Çözeltinin çözünürlüğü Eş. (9.26)' dan hesaplanır. Aynı işlemler $CaCO_3$ ve $BaSO_4$ için de tekrarlanır. İyonların sınır eşdeğer iyon iletkenlikleri aşağıdaki gibidir:

Ba^{2+}= 63,64, CO_3^{2-} = 70, SO_4^{2-}= 79,8, Ca^{2+}= 59,5 $ohm^{-1}cm^2eg^{-1}$

DENEY 10

DAĞILMA KANUNU

10.1 Dağılma Kanunu Hakkında Genel Bilgiler

Bir gaz, bir sıvı ile temasa geldiğinde, sıvı içinde çözünür. Gazın sıvı içinde çözünürlüğü, gazın sıvının ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Çoğu gazlar sıvı ile bir kimyasal tepkimeye girerek büyük ölçüde çözünürler. HCl ve NH_3 gazlarının sıvılarda çözünmeleri fiziksel ise çözünürlük oldukça azdır. Örneğin, oksijen ve azot fiziksel olarak çok küçük ölçüde çözünürler.

Bir gazın bir sıvı içindeki çözünürlüğü, gazın kısmi basıncı ile artar. Bir gazın bir sıvıda çözünürlüğü Henry yasası ile verilmektedir. Sabit sıcaklıkta gazın sıvı içindeki derişimi, gazın kısmi basıncı ile doğru orantılıdır. Bu tanıma göre Henry yasası:

$$C_i = K \cdot P_i \qquad (10.1)$$

bağıntısı ile verilir. C_i yerine diğer derişim birimleri alınabilir. K' nın değeri derişim birimlerine göre değişir. Gazların sıvılarda farklı ölçüde absorblanmalarından faydalanılarak gaz ayırma işlemleri yapılabilir.

10.2 Nernst Dağılma Kanunu

Birbiriyle çok az karışan veya hiç karışmayan iki sıvı arasında bir üçüncü madde dağıldığında, dağılan maddenin miktarından bağımsız olarak bir fazdaki derişiminin diğer fazdaki derişimine oranı sıcaklık sabit kaldığı sürece sabittir. Çözünen her iki fazda da aynı moleküler halde olması gerekir (Yani

polimerizasyon, asosyasyon, ionizasyon gibi olayların aynı olması gerekir). Bu Nerst Kanunu olarak bilinir. Örneğin, 25 ^{0}C' de iyodun CCl_4 ve sudaki dağılım katsayısı;

$$K = \frac{C_{I_2}(CCl_4)}{C_{I_2}(H_2O)} = 85\text{' tir.}$$

Bilindiği gibi kimyasal potansiyel madde akımının yürütücü kuvvetidir. Bir madde kimya potansiyelinin büyük olduğu ortamdan küçük olduğu ortama akar.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j=i} = G_i = \mu_i \qquad (10.2)$$

Kimyasal potansiyel bir maddenin bir molünün karşısındaki kısmi serbest entalpisine denir. Sabit sıcaklık ve basınçta karışımda bulunan maddelerden birinin miktarını bir mol kadar değiştirdiğimizde karışımın serbest entalpisindeki değişme o maddenin kimyasal potansiyelini verir.

1- Bir bileşenin bir fazdaki kimyasal potansiyeli bu fazın bütün örneklerinde aynıdır,

2- Bir bileşenin kimyasal potansiyeli aynı sıcaklık ve basınçta bulunan bir sistemin bütün fazlarında aynı değerdedir.

Yukarıdaki örneğe dönersek;

İyodun sudaki kimyasal potansiyeli;

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln X_1 \qquad (10.3)$$

İyodun CCl_4' deki Kimyasal Potansiyeli

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln X_2 \qquad (10.4)$$

Denge halinde, $\mu_1 = \mu_2$' dir. Eş. (10.3) ve (10.4)' ü birleştirirsek;

$$\mu_1^0 + RT \ln C_1 = \mu_2^0 + RT \ln C_2 \qquad (10.5)$$

$$RT \ln \frac{C_1}{C_2} = \mu_2^0 - \mu_1^0$$

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{RT}$$

$$\frac{C_1}{C_2} = e^{\frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{RT}}$$

$$\frac{C_1}{C_2} = K \qquad (10.6)$$

eşitliği elde edilir. Burada K, dağılma katsayısıdır.

Bir maddenin birbiri ile karışmayan iki ayrı sıvıdaki çözünürlüklerinin farklı olmasına dayanılarak yapılan ayırma işlemine ekstraksiyon (özütleme) denir.

Çekme, çözeltilerden veya katı karışımlardan bir maddeyi ayırmak ve çözücünün ve istenmeyen safsızlıkları karışımlardan uzaklaştırmak için yapılan işlemdir.

Çekmenin teorisi dağılma kanuna dayanır. Dağılma kanunu karışmayan aynı miktar iki sıvıda çözünen bir maddenin bu iki fazdaki konsantrasyonları oranının belli bir sıcaklıkta sabit olduğudur.

Çekmede amaç, organik maddeyi ayırma, fakat aynı zamanda fazla çözücü harcamamalıdır. Belli miktar çözücünün hepsini bir defa çekmede mi yoksa aynı miktarı birkaç defa damı kullanmak gerektiği aşağıda açıklanmıştır. W_o gram madde içeren V mL sulu çözeltiden S mL organik çözücüyle yapılan bir çekmede sulu fazda W_1 gram madde kalsın. Dağılma kanununa göre aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\frac{\frac{W_1}{V}}{\frac{(W_0 - W_1)}{S}} = K \qquad (10.7)$$

veya

$$W_1 = W_0\left(\frac{K.V}{K.V+S}\right) \qquad (10.8)$$

Aynı miktar, S mL organik çözücü kullanarak ikinci bir çekme yapılırsa sulu fazda kalan W_2 gram madde için aşağıdaki eşitlikler yazılabilir.

$$\frac{\frac{W_2}{V}}{\frac{(W_1 - W_2)}{S}} = K \qquad (10.9)$$

veya

$$W_2 = W_1\left(\frac{K.V}{K.V+S}\right) = W_0\left(\frac{K.V}{K.V+S}\right)^2 \qquad (10.10)$$

Aynı işlem n defa yapılırsa, su fazında kalan madde miktarı;

$$W_n = W_0\left(\frac{K.V}{K.V+S}\right)^n \qquad (10.11)$$

eşitliği ile bulunabilir.

Örnek 10.1 : a) 4 g n-butirik asidin 15 ^{0}C de 100 mL' deki çözeltisi 100 mL benzenle çekilirse ve n-butirik asidin benzendeki dağılma katsayısı suya göre 3 ise bir defa çekme sonunda suda kalan n-butirik asit miktarı,

b) Fakat aynı miktar benzen (100 mL) üç defada kullanılırsa suda kalan madde miktarı nedir?

Çözüm : a)

$$W_n = 4\left(\frac{\frac{1}{3}.100}{\frac{1}{3}.100+100}\right)^1 = 1{,}00 \text{ g} \quad \text{olarak bulunur.}$$

b)

$$W_n = 4\left(\frac{\frac{1}{3}.100}{\frac{1}{3}.100+33,3}\right)^3 = 0,50 \text{ g olarak bulunur.}$$

O halde aynı miktar çözücü ile daha fazla sayıda çekme yapmakla daha fazla madde istenilen çözücü fazına alınır.

Örnek 10.2 : Sulu bir çözeltinin 50 mL' sinde 0,30 g kafein bulunuyor;

a) Bu çözelti 20 mL eter ile çalkalanıyor ve 25 ^{0}C' de dengeye getiriliyor. Bu durumda su fazında ne kadar kafein kalır?

b) Ekstraksiyon iki kez 10 mL' lik eterle yapılırsa suda ne kadar kafein kalır?

(K_d = 7,2; MK_{Kafein} =194 g/mol)

Çözüm:

n_{Kafein} = 0,30 /194 = 0,00155 mol

a)

$$7,2 = \left(\frac{\frac{x}{20}}{\frac{0,00155-x}{50}}\right) \Rightarrow 7,2 = \frac{2,50.x}{0,00155-x}$$

denklemi çözülürse; x = 0,00155 mol değeri bulunur. Öyle ise 20 mL eterle çekme sonunda 0,00040 mol (0,00155-0,00195) kafein suda kalmaktadır.

b)

$$7,2 = \left(\frac{\frac{y}{10}}{\frac{0,00155-y}{50}}\right) \Rightarrow 7,2 = \frac{5.y}{0,00155-y}$$

denklemi çözülürse; y = 0,00091 mol değeri bulunur. Bu değere göre ilk işlemde 10 mL eterle çekmeden sonra suda; 0,00155-0,00091 = 0,00064 mol kafein kalacaktır. Bu kafein ikinci kez gene 10 mL eterle çekilirse z mol kafeinin sudan eter fazına geçtiğini kabul edelim.

$$7,2 = \left(\frac{\frac{z}{10}}{\frac{0,00064 - z}{50}} \right) \Rightarrow 7,2 = \frac{5.z}{0,00064 - z}$$

denklemi çözülürse; z = 0,00038 mol değeri bulunur. Bu işlem sonunda da 0,00064-0,00038 = 0,00026 mol kafeinin suda kalacağı anlaşılır.

10.3 Deneyin Yapılışı

Bu deneydeki amacımız amonyağın birbiri ile karışmayan su ve kloroform arasındaki dağılma katsayısının bulunmasıdır. Yaklaşık 200-250 mL hacimdeki kapaklı bir erlen veya şişe alınarak temizlenip kurutulur. Konsantrasyonu 1,25 M olan NH_3 çözeltisinden 50 mL alınıp kapaklı erlen içerisine konur. Aynı erlen daha sonra 50 mL saf kloroform ($CHCl_3$) konarak kapağı kapatılıp bir veya iki dakika süreyle hızla çalkalanır. Sonra tabakaların ayrışması için bırakılır. 5 dk. kadar beklendikten sonra altta kloroform üstte su tabakaları ayrılır. Suyun üstünde kalan kloroform damlacıkları da kabın uygun biçimde hareket ettirilmesi ile (şişeye hafif dairesel bir hareket vererek) dibe çöktürülür.

Bu anda amonyağın su ve kloroform fazları arasındaki dağılma dengesi kurulmuştur. Amonyağın su fazından kloroform fazına geçme hızı birbirine eşittir. Bu anda NH_3' ın her iki fazdaki derişimi, fazlardan alınan örneklerin HCl çözeltisi ile titre edilmesinden bulunur.

Üstteki su fazından pipetle 10 mL alınıp 100 mL damıtık su bulunan bir başka erlene boşaltılarak metil oranj indikatörlüğünde 0,5 M HCl çözeltisi ile titre edilir. Alttaki kloroform fazından da pipetle uygun biçimde 20 mL örnek alınır. İçinde 100 mL damıtık su bulunan bir başka kaba boşaltılır. Yine metil oranj eklenip 0,05 M' lık HCl asit çözeltisi ile titre edilir. Titrasyonun sonu çalkalamayla kaybolmayan hafif pembe bir rengin görülmesinden belirlenir.

Dağılma dengesinin kurulduğu kapaklı erlene titrasyon için alınan örneklerden dolayı su fazından 10mL kloroform fazından ise 20mL eksilmiştir. Bu yüzden ikinci dengeye başlamadan önce erlene 10 mL su ile 20 mL kloroform konur.

Kloroform ve su fazları yeniden 50' şer mL' ye tamamlanan heterojen sistem hızla çalkalanarak fazların ayrılması için bekletilir. Bu durumda ayrılan su ve kloroform fazlarında çözünen amonyağın derişimleri bir önceki derişimlerden daha küçüktür.

Dengedeki fazlardan örnekler alınıp aynen yukarıdaki gibi titre edilerek sırayla titrasyonda kullanılan asit çözeltilerinin V_1 ve V_2 hacimleri belirlenir. Deney benzer yoldan bir veya iki kez daha tekrarlanarak yine V_1 ve V_2 hacimleri belirlenir.

10.4 Sonuçların Değerlendirilmesi

Su fazından alınan 10 mL örnek için V_1 ve 0,5 M HCl çözeltisi harcandığına göre, 50 mL' lik su fazı için $5V_1$ mL 0,5 M HCl çözeltisi harcanmalıdır. Aynı şekilde kloroform fazından alınan 20 mL örnek için V_2 mL 0,05 M HCl çözeltisi harcandığına göre, 50 mL' lik kloroform fazı için 2,5 V_2 mL 0,05 M HCl

çözeltisi harcanmalıdır. Bir değerlikli asit ve bazlarda normaliteler yerine molariteler alınabileceğinden, asit-baz titrasyonu için;

$$V_a.C_a = V_b.C_b \qquad (10.12)$$

şeklinde eşdeğerlik kuralından her iki fazın derişimleri bulunur. Su fazındaki NH_3 derişimi, Kloroform fazındaki NH_3 derişimine oranlanırsa, dağılma sabiti için harcanan asitlerin hacimlerine bağlı olarak;

$$K = \frac{C_1}{C_2} = \frac{5.V_1.0,5}{2,5.V_2.0,05} = 20\frac{V_1}{V_2} \qquad (10.13)$$

Eşitliği ile bulunur. V_1 ve V_2 hacimleri Eş. (10.13)' de yerine yazılarak dağılma sabiti (K) hesaplanır.

DENEY 11
TERMOKİMYA

11.1 Nötralleşme Isısı

Bir mol asidin bir mol bazla nötralleşmesiyle açığa çıkan ısıya nötralleşme ısısı denir. Kuvvetli asit ve bazların seyreltik çözeltilerde tamamıyla iyonlarına disosiye olduğu görülür. Kuvvetli bir asidin ve kuvvetli bir bazın tuzu çözeltide tamamıyla disosiye olur. Kuvvetli bir asit ve bazın nötralleşme reaksiyonu:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O + 13700\ cal$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O + 13700\ cal$$

şeklinde olur.

Açığa çıkan ısı asidin anyonu ile bazın katyonuna bağlı değildir. Nötralleşme olayı asidin protonu ile bazın anyonunun birleşerek suyu oluşturmasına dayanır. Bundan dolayı; kuvvetli asit ve bazların nötralleşme ısıları sabittir. Yani 1 mol kuvvetli asit ile 1 mol kuvvetli baz, 25 ^{0}C' de seyreltik bir çözeltide nötralleştiği zaman 13700 cal' lik bir ısı meydana gelir. Bu ısı aynı zamanda suyun oluşum ısısıdır.

Zayıf asit ve bazlar için bu değer değişmektedir. Örneğin, asetik asit ile sodyum hidroksitin nötralleşmesi;

$$CH_3COOH + OH^- \rightarrow CH_3COO^- + H_2O$$

reaksiyonu iki aşamada olur ve;

$$CH_3COOH \rightarrow CH_3COO^- + H^+$$

$$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$$

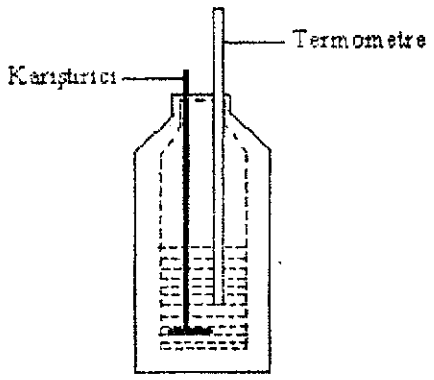
şeklinde gösterilir. Zayıf asit ve bazların iyonlaşma dereceleri az olduğundan, nötralleşme ısısının bir kısmı iyonlaşmaya harcanır.

Nötralleşme ısıları kalorimetre veya Dewar kabı kullanılarak bulunur (Şekil 11.1). Kalorimetrik ölçümler iki ilkeye dayanır.

1-Isı alışverişinde eşitlik ilkesi,

2- Ters değişimler ilkesi.

Kalorimetreler, dıştan iyice yalıtılmış kaplar olup, belli miktarda su, bir termometre ve bir karıştırıcı içerirler. Kalorimetrenin ısı kapasitesini (su cinsinden değerini) bulmak için iki yöntem kullanılır.



Şekil 11.1 Dewar kabı ve kısımları

a) Dolaysız Yöntem: Bütün parçalar,ayrı ayrı tartılır ve bunlar spesifik ısıları ile çarpılıp toplamları alınır. Bu yöntem duyarlı değildir.

b) Dolaylı Yöntem: Birkaç şekilde yapılabilir. Örneğin t_1 sıcaklığında M kadar su içeren kalorimetreye t_3 sıcaklığında M_1 miktarında su katılırsa, t_2 denge sıcaklığı olursa, ısı alışveriş ilkesine göre;

$$M_1 (t_3-t_2) = (M + W) (t_2-t_1) \qquad (11.1)$$

yazılabilir ve buradan W hesaplanır.

M : Kalorimetre içindeki su miktarı (mL),

M_1 : İlave edilen sıcak suyun miktarı (mL),

t_1 : Kalorimetredeki suyun ilk sıcaklığı (^{0}C),

t_2 : Suyun denge sıcaklığı (^{0}C),

t_3 : İlave edilen sıcak suyun sıcaklığı (^{0}C),

W : Kalorimetre ve kısımlarının (kolorimetre kabı, karıştırıcı, termometre vs.) ısı kapasitesi (su cinsinden değeri)' dir.

11.1.1 Deneyin Yapılışı

Öncelikle kalorimetre kabının su cinsinden değeri bulunur. Bunun için 100 mL saf su Dewar kabına konur. 5 dakika boyunca dakika da bir sıcaklık (t_1) ölçülerek kaydedilir ve saf suyun termik dengeye gelmesi beklenir. Bu arada 100 mL saf su 50 ^{0}C ısıtılır (t_3) ve 6.dakikada Dewar kabına katılır (katılmadan önce sıcaklık okuması yapılır, t_3). 7. dakikadan başlayarak tekrar beş dakika, dakikada bir sıcaklık okunarak değerler kaydedilir (t_2) ve Eş. (11.1)' de yerine konularak Dewar kabının ısı kapasitesi (su cinsinden değeri, W) bulunur. Bütün bu işlem ikinci kez tekrar edilir ve her iki sonucun ortalaması alınarak kullanılır.

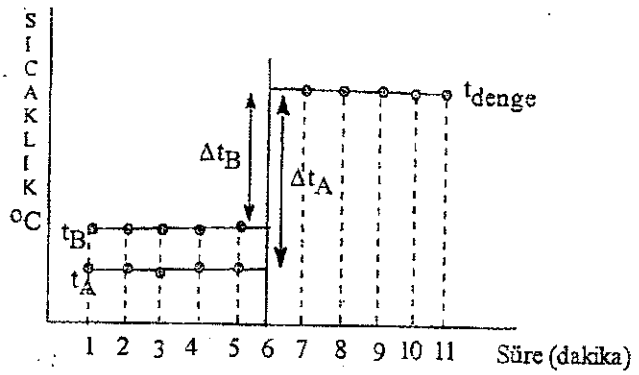
Boşaltılmış ve saf su ile temizlenmiş, ısı değeri bulunmuş Dewar kabına 100 mL X N NaOH çözeltisi konur ve beş dakika dakikada bir sıcaklık değeri (t_B) okunarak termik dengeye gelmesi sağlanır ve kaydedilir. Bir balon jojeye 100 mL X N HCl çözeltisi hazırlanır ve sıcaklık (t_A)okunduktan sonra, baz çözeltisinin bulunduğu Dewar kabına 6. dakika da ilave edilir ve 7. dakikadan itibaren tekrar beş dakika sıcaklık (t_{denge}) okunarak termik dengeye gelmesi sağlanır. Sıcaklık (^{0}C) ordinata, zaman (dakika) apsise alınarak bir grafik çizilir

ve altıncı dakikada bir dik çizilir (Şekil 11.2). Bulunan noktalarla elde edilen doğruların diki kestiği yerler t_A ve t_B değerlerini verir. t_{denge} sıcaklığı ile t_A arasındaki fark Δt_A ($\Delta t_A = t_{denge} - t_A$) ve t_{denge} sıcaklığı ile t_B arasındaki farktan Δt_B ($\Delta t_B = t_{denge} - t_B$) değerleri bulunur. Veriler Eş. (11.2)' de yerine konularak baz-asit için nötralleşme ısısı hesap edilir.

$$100\ \Delta (t_A) - (100 + W)\ \Delta (t_B) = q \qquad (11.2)$$

q = Nötralleşme ısısı

Benzer şekilde, aynı derişimler için $NaOH$-H_2SO_4, $NaOH$-HNO_3 ve $NaOH$-CH_3COOH içinde uygulanarak bu baz-asit çiftleri içinde nötralleşme ısıları hesap edilir. Bu hesap edilen değerlerden litredeki ısı miktarına geçilir. Normal asit ve bazın nötralleşme ısıları 13700cal olduğu bilindiğine göre kullandığımız asit ve bazlarınki ile karşılaştırılır.



Şekil 11.2 Asit ve bazın sıcaklık-zaman grafiği

11.2 Seyrelme Isısı

Bir maddenin bir çözücüde çözünmesi sırasında ısı alınır ya da verilir. Bir mol maddenin belli konsantrasyonlu bir çözelti vermek için yeterli miktarda çözücüde çözünürken alınan ya da verilen ısıya integral çözünme ısısı denir. İntegral çözünme ısısı, verilen sıcaklık ve basınçta kullanılan çözücünün mol sayısına bağlıdır.

$$H_2SO_4 + n_1\ H_2O \rightarrow H_2SO_4\ (n_1\ H_2O) + \Delta H_1$$

$$H_2SO_4 + n_2\ H_2O \rightarrow H_2SO_4\ (n_2\ H_2O) + \Delta H_2$$

İki integral çözünme ısısı arasındaki fark seyrelme ısısını verir.

$$H_2SO_4\ (n_1\ H_2O) + (n_2\text{-}n_1)\ H_2O \rightarrow H_2SO_4 + n_2\ H_2O + \Delta H$$

$$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 \qquad (11.3)$$

Eğer daha fazla bir çözücü ilavesi bir ısı değişimine neden olmazsa seyreltik çözelti elde edilmiş olur.

11.2.1 Deneyin Yapılışı

Su cinsinden değeri bulunan Dewar kabına 100 mL saf su konur. Beş dakika, dakikada bir sıcaklık (t_1) ölçülür. 6. dakikada bir büret veya pipet yardımıyla x mL saf sülfat asidi katılır. Yedinci dakikadan itibaren dakikada bir beş dakika daha sıcaklık (t_2) okunur. 12. dakikada y mL saf sülfat asidi tekrar ilave edilir ve dakikada bir beş dakika sıcaklık (t_3) okunur ve kaydedilir. Aşağıdaki bağıntıda değerler yerine konularak, sülfürik asit için integral çözünme ısısının değeri bulunur.

$$q = \frac{(W + m)\Delta t.98}{V.1{,}84} \qquad (11.4)$$

W: Kabın su cinsinden değeri (g),

m: Kullanılan çözücü miktarı (g),

Δt: Sıcaklık değişimi (t_3-t_1 ve t_2-t_1 için iki tane hesaplanacak),

V: Katılan sülfat asidi miktarı (mL),

q: İntegral çözünme ısısı (cal/mol).

Bulunan bu iki integral çözünme ısısının değerinden seyrelme ısısı Eş. (11.3) yardımıyla hesaplanır. Bütün bu işlemler HNO_3, CH_3COOH ve HCl için tekrar edilerek bu asitler içinde seyrelme ısıları hesap edilir. Hesap edilen değerler asitlerin kuvvetine göre yorumlanır.

Ek-1:

Asitlerin Yoğunluk ve Yüzde Değerleri: Yoğunluklar g/mL olarak verilmiştir.

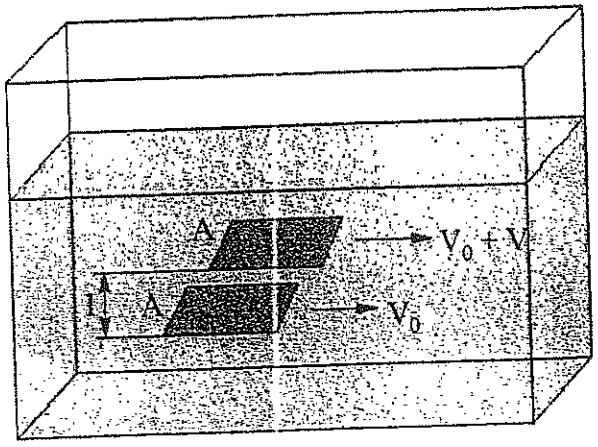
Asit Türü	%	ρ	Asit Türü	%	ρ
H_2SO_4	98	1,84	HCl	36,5	1,10
HNO_3	70	1,20	CH_3COOH	100	1,05

DENEY 12
VİSKOZİTE

12.1 Viskozitenin Tanımı

Bir akışkanın (sıvı veya gaz) bir kısmının, diğer kısmının akışına karşı gösterdiği dirence viskozite denir ve genellikle η (eta) ile simgelenir. Viskozitenin tersi olan niceliğe akıcılık denir ve genellikle ϕ ile simgelenir. Akıcılık ve viskozite $\phi=1/\eta$ eşitliğine göre ters orantılıdır. Sıvıların akmaya karşı gösterdiği direnç gazlarınkine göre çok büyüktür. Bir akışkanın akabilmesi için, akmaya karşı gösterilen direnci (viskozite) yenmesi gereklidir. Bir akışkanın viskozitesi ne kadar büyükse akıcılığı o kadar yavaş olur. Örneğin, viskozitesi daha yüksek olduğundan dolayı gliserin suya göre daha yavaş akar.

Viskozitenin tanımını daha iyi anlayabilmek için Şekil 12.1' deki gibi bir kaptaki bir akışkanı düşünelim.



Şekil 12.1 Akışkan tabakalarının birbirine göre bağıl hızları

Akışkan tabakaları birbirine göre farklı hızlarda hareket etmektedir. Bu akışkan tabakalarının birbiri üzerinde farklı hızlarda hareket etmeleri dolayısıyla akışkan akmaya karşı bir direnç gösterir. Viskoziteyi oluşturan bu etkiyi moleküllerin iç sürtünmesi olarak nitelendirebiliriz.

Aslında bir akışkanın tabakalarının birbirine göre akışının iki şekilde olduğu düşünülür. Şekil 12.1' deki gibi tabakaların birbirine paralel olduğu düzgün bir akışa laminer, tabakalı veya viskoz akış, tabakaların hareketinin birbirine paralel olmayıp çeşitli yönlerde olduğu akışa ise turbulent veya karışık akış denir. Genellikle akışkanın içinde aktığı borunun çapı, akışkan moleküllerinin ortalama serbest yolundan büyük ve akış yavaş ise akışın laminer akış olduğu, borunun çapı daha büyük ve akış hızlı ise akışın turbulent akış olduğu kabul edilir. Akış hızı yükseltilerek belli bir hızda laminer akıştan turbulent akışa geçilebilir. Bu geçiş hızına kritik hız denir. Viskozite ve akış borusunun iç çapına bağlı olan kritik hız, her sıvı ve her boru için farklıdır.

Aralarındaki uzaklık l ve yüzeyleri A olan iki tabakanın birinin diğerine göre V hızı ile hareket etmesi için f itici kuvvetinin olması gerekir. Bu f itici kuvveti tabakaların yüzeyi (A) ve akışkan tabakalarının bağıl hızı (V) ile doğru, tabakalar arasındaki uzaklıkla ters orantılı olduğu bulunmuştur. Bu ifade matematik bir eşitlik olarak yazılırsa;

$$f = \eta \frac{A.V}{l} \qquad (12.1)$$

bağıntısı bulunur. Bu bağıntıda η bir orantı katsayısı olup, viskozite katsayısı adını alır. Bu eşitlikten viskozite katsayısı için;

$$\eta = f \frac{l}{A.V} \qquad (12.2)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitliğe göre, uzaklık, yüzey alanı ve hızı birim olarak tanım yapmak gerekirse; birim yüzeyli ($A = 1\ cm^2$) bir akışkan tabakasını 1 cm uzaktaki ($l = 1$ cm) birim yüzeyli akışkan tabakasına göre birim hızla ($V = 1\ cm.s^{-1}$) hareket ettiren kuvvet viskozite olarak tanımlanır. CGS birim sisteminde viskozite birimi poise ($din.s.cm^2 = g.cm^{-1}.s^{-1}$)' dir. Buna göre viskozite birimi poise; aralarında 1 cm uzaklık bulunan, yüzeyleri 1 cm^2 olan iki tabakadan birini diğerine göre 1 $cm.s^{-1}$' lik bir hızla hareket ettiren kuvvet olarak tanımlanabilir. Poise' nin SI birim sistemindeki boyutları ise, $kg.m^{-1}.s^{-1}$' dir.

Kolayca tahmin edileceği gibi ağır ve koyu sıvıların viskozitesi büyük, hafif ve akıcı sıvıların viskozitesi daha küçüktür. Gazların viskozitesi ise sıvılarınkinden çok küçüktür. Bu bakımdan sıvıların viskozitesi için poise veya santipoise (10^{-2} poise) kullanılırken, gazların viskozitesi için mikropoise (10^{-6} poise) kullanılır.

Şimdi sırasıyla gazların ve sıvıların viskozitesini inceleyelim. Bizim deneyimiz için sıvıların viskozitesi daha önemli olduğundan, gazların viskozitesine kısaca, fakat sıvıların viskozitesine daha ayrıntılı değinilecektir.

12.2 Gazların Viskozitesi

Genel olarak akışkanlar için yukarıda verilen viskozite tanımları ve gazların kinetik teorisi dikkate alınarak gazlar için bir eşitlik türetilirse;

$$\eta = \frac{1}{3}.\rho.V.l \qquad (12.3)$$

bağıntısı elde edilir. Burada;

η : Gazın viskozitesi,

V : Gaz moleküllerinin ortalama hızı,

ρ : Gazın yoğunluğu,

l : Gazın ortalama serbest yoludur.

Bu eşitlikten bir gazın viskozitesinin; gazın yoğunluğu, moleküllerin ortalama hızı ve ortalama serbest yol ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Ancak ortalama serbest yol yoğunlukla ters orantılı olduğundan, ideal bir gazda viskozitenin yoğunluğa bağlı olmadığı kabul edilir. Bu görüş düşük basınçlarda ideal gazlar için geçerlidir. Yüksek basınçlarda Eş. (12.3) geçerli değildir. Yüksek basınçlarda gazların viskozitesi basınçla değişmektedir. Örneğin, CO_2' in 35 ^{0}C' da ve 1 atm. basınç altındaki viskozitesi η = 156 mikropoise iken aynı sıcaklıkta 80 atm.' deki viskozitesi η = 361 mikropoise değerine yükselir. Benzer şekilde gerçek gazlar içinde Eş. (12.3) geçerli değildir, gerçek gazların viskozitesi yoğunluğa bağlı olarak değişir.

Eş. (12.3)' e göre gazların viskozitesinin sıcaklığa bağımlı olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü bu eşitliğe göre bir gazın viskozitesi; gaz molekülerinin ortalama hızı ile doğru orantılıdır. Ortalama hız sıcaklıkla doğru orantılı olduğundan, gazların viskozitesi de sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmaktadır. Örneğin, hidrojen gazının – 258 ^{0}C' daki viskozitesi η = 5,7 mikropoise, 300 ^{0}C' daki viskozitesi η = 139,2 mikropoise değerine yükselir.

Özetleyecek olursak; gazların viskozitesinin sıcaklıkla artığı ve gazların viskozitesinin düşük ve orta basınçlarda basınca bağlı olmadığı söylenebilir.

12.3 Sıvıların Viskozitesi

Sıvıların akmaya karşı gösterdiği direnç (viskozite) gazlarınkine göre çok büyüktür. Gazların viskozitesinin sıcaklıkla artmasına karşılık, sıvıların pek

çoğunun viskozitesi sıcaklıkla azalır. Gazların viskozitesinin düşük ve orta basınçlarda basınca bağlı olmazken, basıncın artması sıvıların viskozitesinin artmasına yol açar.

Sıvıların viskozitesinin genellikle artan sıcaklıkla azaldığını söylemiştik. Moleküllerin yüksek sıcaklıkta kinetik enerjisi arttığından hareketleri hızlanır. Boşluk (hole) teorisine göre, bir sıvı içerisinde boşluklar bulunmaktadır ve moleküller sürekli boşluklara doğru hareket ederler. Bu olay akışa izin verir, fakat bir molekülün bir boşluğa taşınması bir enerji gerektirir. Bu gerekli olan enerji, aktivasyon enerjisidir. Yüksek sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi daha kolay temin edileceğinden, sıcaklık yükseldikçe sıvılar genellikle daha kolay akar. Örneğin, suyun 100 ^{0}C' daki viskozitesi 0 ^{0}C' daki değerin sadece altıda biridir. Tablo 12.1' de bazı sıvıların değişik sıcaklıklardaki viskozite katsayıları görülmektedir. Basıncın artmasının sıvıların viskozitesini artırdığını söylemiştik. Çünkü artan basınç sıvı içerisindeki boşluk sayısını azaltır ve bunu sonucu moleküllerin hareketi zorlaşır.

Bazı durumlarda ısıtmayla moleküler yapıda bir değişiklik olur ve viskozite genel eğilimin aksine sıcaklıkla artar. Örneğin, 113 ^{0}C üzerinde rombik kükürt, hareketli saman sarısı renkli bir sıvıdır. Yapısındaki S_8 halkaları kolayca hareket eder. Sıvı daha fazla ısıtıldığında S_8 halkaları kırılarak (160 ^{0}C' ın üzerindeki sıcaklıkta), karmaşık düz zincirlere dönüşür. Bunun sonucu olarak viskozite artar. Yüksek sıcaklıklarda (~ 444 ^{0}C) ise S_8 zincirleri daha hareketli ve koyu kırmızı, küçük parçalar olan S_2 ve S_3 moleküllerine bölünür. Bunun sonucu olarak ta viskozite tekrar düşer.

Tablo 12.1 Bazı sıvıların değişik sıcaklıklardaki viskozite katsayıları (santipoise)

Sıvı	0 ^{0}C	20 ^{0}C	40 ^{0}C	60 ^{0}C
Su	1,794	1,001	0,654	0,470
Metil alkol	0,808	0,593	0,449	0,349
Etil alkol	1,772	1,200	0,834	0,592
Benzen	0,900	0,647	0,492	0,389
Toluen	1,772	0,590	0,471	0,387
Kloroform	0,699	0,563	0,464	0,389
Nitrobenzen	3,083	2,013	1,438	1,094
CCl_4	1,329	0,969	0,739	0,585
Civa	1,685	1,554	1,450	1,367

Sıvıların viskozitesinin sıcaklıkla değişimi;

$$\eta = A.e^{E_a/R.T} \qquad (12.4)$$

eşitliği ile verilmektedir. Burada;

A : Sabit,

E_a : Aktivasyon enerjisidir.

Bir sıvının akıcılığı da kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi sıcaklıkla üstel bir şekilde değiştiğinden, viskozite ölçümlerinde sıcaklık kontrolüne önem verilmelidir. Eş. (12.4)' ü logaritmik olarak yazarsak;

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{R.T} \qquad (12.5)$$

veya

$$\log \eta = \log A + \frac{E_a}{2{,}303.R.T} \qquad (12.6)$$

şeklini alır. Bu eşitlik y = a+bx şeklinde bir doğru denklemine benzemektedir. Bu sebeple, 1/T' ye karşı ln η değerinin grafiğe geçirilmesi halinde; eğimi E_a/R ve ln η eksenini kesim noktası ln A olan bir doğru veya 1/T' ye karşı log η değerinin grafiğe geçirilmesi halinde; eğimi $E_a/2{,}303$ R ve log η eksenini kesim noktası log A olan bir doğru elde edilir. Böylece; istenirse sıvının akması için aşılması gereken enerji (aktivasyon enerjisi) doğrunun eğiminden bulunabilir.

Eş. (12.5) iki farklı sıcaklık ve iki ayrı viskozite katsayısı için yeniden yazılırsa;

$$\ln \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{E_a}{R}.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (12.7)$$

veya Eş. (12.6) benzer şekilde yazılırsa;

$$\log \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{E_a}{2{,}303.R}.\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (12.8)$$

eşitlikleri elde edilir.

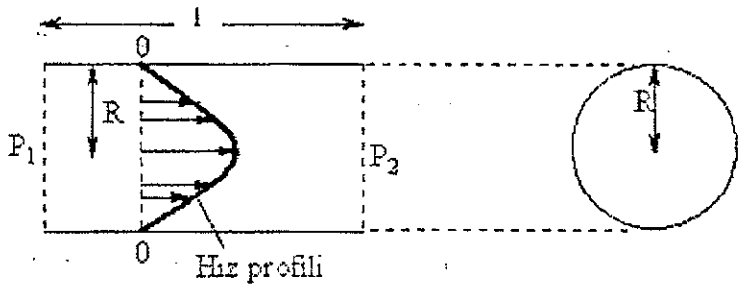
Viskozite moleküller arasındaki kuvvetten ortaya çıkar. Moleküller arasındaki kuvvetler molekülleri bir arada tutar ve hareketini sınırlar. Moleküller arasındaki bağların en sağlamı hidrojen bağı olduğundan dolayı, suyun viskozitesi benzene göre daha büyüktür. Fosforik asit (H_3PO_4) ve gliserin ($C_3H_8O_3$) molekülleri arasında bir çok hidrojen bağı oluştuğu için, oda sıcaklığında çok viskoz sıvılardır. London kuvvetleri de bazen yüksek viskoziteye neden olabilecek kadar büyük olabilir. Yüksek mol kütleli hidrokarbon yağlardaki uzun zincirler, aynen pişmiş bir spagettideki gibi karmaşık bir yapıdadır ve London kuvvetlerinden dolayı zorlukla hareket edebilirler. Yani viskoziteleri çok yüksektir.

12.4 Viskozite Ölçüm Metotları

Sıvıların viskozitesinin ölçümünü Poiseuille veya Stokes eşitliklerine dayanır. Viskozite ölçümlerinde genellikle üç yöntem kullanılır.

12.4.1 Kapiler Akış Metodu

Viskozite ölçümleri genellikle akışkanın, dairesel kesitli bir boru içerisinden akma hızının ölçülmesi ile yapılır. Herhangi bir boru içinde akan bir sıvının akış hızı, akışı sağlayan yürütücü kuvvet ile akışı engellemeye çalışan direncin büyüklüğüne bağlıdır. Akışın yürütücü kuvveti borunun iki ucu arasındaki basınç farkından, engelleyici kuvvet ise sıvı moleküllerinin birbirleri ve aktıkları borunun çeperleri ile yaptıkları sürtünmeden doğmaktadır. Akışkanın kapilerin iç çeperine en yakın olan tabakası (çeperle temasta olan tabakası) hareketsiz kabul edilir (Şekil 12.2).



Şekil 12.2 Bir borudan akış ve kesit alanı

Borunun en ortasında ise akışkanın hızı maksimumdur (Bkz. Şekil 12.2). Akışkanın boruda akması için itici bir kuvvet gerekir. Hareketsiz olduğu kabul

edilen en dıştaki tabakaya göre, daha içteki tabakaları hareket ettirmek için gereken kuvvetler integre edilerek, akışkanın akması için gereken toplam itici kuvvet bulunur. Buna bağlı olarak kapiler boru içerisinde akışkanın hızı;

$$\text{Akış hızı} = \frac{\pi.(P_1 - P_2).r^4}{8.l.\eta} \qquad (12.9)$$

eşitliği yazılabilir. Bu eşitlikte;

P_1 ve P_2 : Kılcal borudaki akışkanın iki noktasındaki basınçlar,

r : Kapiler borunun yarıçapı,

l : Kapiler borunun uzunluğu,

η : Akışkanın viskozitesidir.

Birim zamanda akan akışkan hacmi (V/t) akış hızı olarak ve bu iki nokta arasındaki basınç farkı (P_1-P_2 = P) alınırsa, akışkanın viskozitesi için;

$$\eta = \frac{\pi.P.r^4.t}{8.l.V} \qquad (12.10)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik Poiseuille eşitliği olarak bilinir. Bu eşitlik değişik akışkanlara uygulanabilir. Gazlara uygulanması halinde, akış hızının 1 atmosferde borudan bir saniyede geçen gazın hacmi olarak ölçülür. Eşitlikte terimlerin hepsi CGS birimleri olarak alınırsa η poise olarak bulunur.

Sıvıların viskozitesi ölçülürken laminer akış gösteren sistemlerde ölçüm yapılır. Sıvıların viskozitesini ölçmek için amaca uygun olarak ya da viskozitesi ölçülecek sıvının türüne göre değişik viskozimetreler kullanılır. Bunlardan Ostwald, Engler ve Washburn viskozimetreleri sayılabilir. Şekil 12.3' te Ostwald viskozimetresi şematik olarak gösterilmiştir.

kuvvetinin etkisinde kalır. Bilye akışkan içerisinde serbest düşme yaparken, zıt yönde bir sürtünme kuvveti (f') ile karşı karşıyadır. Bilyenin düşme hızı arttıkça f' sürtünme kuvveti de artar ve sonunda bilye limit hız olarak tanımlanan sabit bir hızla düşmeye başlar. Limit hıza ulaşıldığı zaman, bilyeye etki eden sürtünme kuvveti G. Stokes tarafından;

$$f' = 6.\pi.r.\eta.v \qquad (12.16)$$

eşitliği ile verilmiştir. Bu eşitlikte; r bilyenin yarıçapı, v limit hız ve η sıvının viskozite katsayısıdır. Limit hıza ulaşıldığı zaman, bilyeye yerçekimi dolayısıyla etki eden f kuvveti ile zıt yönde etki eden f' sürtünme kuvveti eşit olur (f = f').

$$\frac{4}{3}.\pi r^3(\rho_k - \rho_s).g = 6.\pi.r.\eta.v \qquad (12.17)$$

Buradan sıvının viskozitesi için;

$$\eta = \frac{2.r^2(\rho_k - \rho_s).g}{9.v} \qquad (12.18)$$

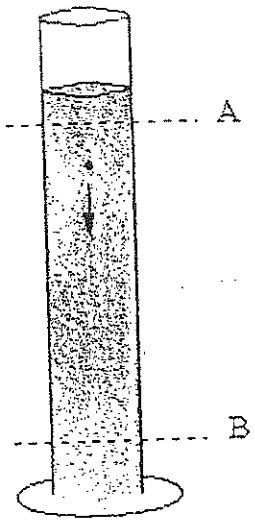
eşitliği bulunur. Bu eşitlik Stokes kanununa göre bir sıvının viskozitesini verir. Bu eşitlik; sıvı içerisinde düşmekte olan bilyenin yarıçapının, sıvı molekülleri arasındaki uzaklıktan büyük olması halinde geçerlidir. Küre; sıvı içerisinde h yüksekliğini t sürede düşerse, düşmenin düzgün bir hızla meydana geldiği kabul edilerek, düşme hızı için;

$$v = \frac{h}{t} \qquad (12.19)$$

eşitliği yazılabilir. Eş. (12.18) ve Eş. (12.19) birleştirilirse;

$$\eta = \frac{2.r^2(\rho_k - \rho_s).g.t}{9.h} \qquad (12.20)$$

eşitliği elde edilir. Eş. (12.20)' i kullanarak bir sıvının viskozite katsayısını tayin etmek mümkündür. Bu amaçla düşen bilye (falling ball) metodu adı verilen bir metot geliştirilmiştir. Bu amaçla Şekil 12.4' teki düzenek kullanılır.



Şekil 12.4 Stokes kanuna göre viskozite tayini

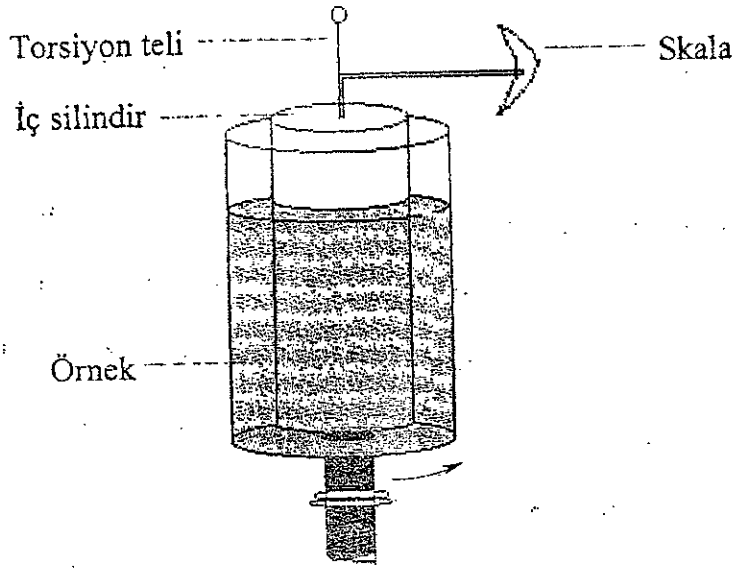
Bu metotta, sabit sıcaklıktaki bir termostata daldırılmış silindir şeklinde uzunca bir kap içerisine viskozite katsayısı ölçülecek sıvı konulur. Çelikten yapılmış küçük bir küre, sıvının üst kısmından bırakılarak aşağı doğru düzgün bir hızla düşmesi sağlanır. Bunun için kürenin yoğunluğu ve yarıçapı uygun bir şekilde seçilir. Kürenin iki çizgi arasındaki düşme süresi kronometre ile ölçülür. Bu amaçla düzenlenmiş viskozimetrelere düşen bilye viskozimetresi adı verilir. Böyle bir viskozimetrede yoğunlukları ρ_1 ve ρ_2 olan iki sıvıda, yoğunluğu ρ_k olan bir çelik küre aynı h yüksekliğinden sırasıyla t_1 ve t_2 sürede düşüyorsa, bu iki sıvının viskoziteleri oranı (12.20) eşitliğinden;

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{(\rho_k - \rho_1).t_1}{(\rho_k - \rho_2).t_2} \qquad (12.21)$$

eşitliği bulunur. Sıvılardan biri viskozite katsayısı bilinen karşılaştırma sıvısı alınarak, diğer sıvının viskozite katsayısı bulunur.

12.4.3 Döner Silindir Metodu

Viskozite ölçümlerinde kullanılan diğer bir alet, döner silindir viskozimetresidir (Şekil 12.5). Bu aletle, dış silindirde sıvının dönmesi sağlanır. Bu, içteki silindire bağlı olan tele bir tork (burkulma kuvveti) uygulanmasına yol açar. Alet, viskozitesi bilinen sıvılarla kalibre edilir ve böylece torktan viskozite hesaplanır.



Şekil 12.5 Couette döner silindir viskozimetresi

12.5 Deneyin Yapılışı

Deneyimizde, size verilecek olan bir sıvının viskozitesini Ostwald viskozimetresini kullanarak tayin edecek ve viskozitenin sıcaklığa bağımlılığını belirleyeceksiniz.

Viskozitenin doğru bir şekilde tayin edilebilmesi büyük ölçüde viskozimetrenin temiz ve kullanılan sıvının saf olmasına bağlıdır. Toz parçacıkları ve yağ kirleri sonucun hatalı çıkmasına yol açar.

Viskozimetre, sıcak sülfürik asit-potasyum dikromat çözeltisi ile iyice yıkanır, daha sonra su ile yıkanarak önceki yıkama çözeltisinden arındırılır ve en sonunda suyun kolayca giderilmesi içinde asetonla çalkalanıp iyice yıkayıp temizledikten sonra etüvde kurutulur. Kuru ve temiz viskozimetre 30 ^{0}C' a ayarlanmış termostat içerisine dikey olarak tutturulur. Bir pipet yardımıyla, viskozimetrenin D koluna (Bkz. Şekil 12.3) belli hacimde su konur. Bu hacim, kapiler kol üzerindeki A çizgisine sıvının çıkmasına yetecek miktardır. Daha fazla eklenirse, D kolunda meydana gelecek bir sıvı sütununun hidrostatik basıncından dolayı hatalı sonuç bulunabilir. Su viskozimetreye eklendikten sonra, sistemin termal dengeye gelmesi için bir süre (yaklaşık 15 dk.) beklenir. Sistem termal dengeye geldikten sonra, viskozimetrenin kapiler kolunun ucuna (Bkz. Şekil 12.3 C kolu) bir puar takılarak, sıvı menisküsünün A çizgisinin yukarısına kadar çıkması sağlanır ve puar çıkartılarak, sıvı menisküsünün A çizgisinden B çizgisine geçmesi için geçen süre kronometre yardımıyla dikkatli bir şekilde belirlenir. 100 saniyelik akış sürelerinde ± 0,2 saniyelik bir belirsizlik elde edilinceye kadar, sonuçlar birkaç defa tekrarlanarak ortalaması alınır.

Bu şekilde, suyun akma süresi 30 ^{0}C için bulunduktan sonra, aynı şekilde 45 ve 60 ve 75 ^{0}C için akma süreleri bulunur. Su için dört farklı sıcaklıkta akma süreleri bulunduktan sonra, viskozimetre asetonla çalkalanarak etüvde kurutulur. Su için yapılan işlemin aynısı size verilen sıvı içinde aynı sıcaklıklarda (30, 45, 60 ve 75 ^{0}C) tekrarlanarak akma süreleri bulunur. Farklı hidrostatik basıncın

meydana gelmemesi için, aynı viskozimetreye konan sıvı hacminin her seferinde aynı olmasına dikkat ediniz.

Anlatılan şekilde ölçümler yapıldıktan sonra, viskozimetre yukarıda anlatıldığı şekilde yıkanarak kurutulur.

12.6 Sonuçların Değerlendirilmesi

Hesaplamalara geçmeden önce literatürden yararlanarak ölçümün yapıldığı dört sıcaklık (30, 45, 60 ve 75 ^{0}C) için η_{su}, ρ_{su} ve $\rho_{sıvı}$ değerleri bulunur. Deneylerde bulunan akma zamanları ve yukarıda bulunan literatür değerleri kullanılarak, Eş. (12.14) yardımıyla dört sıcaklık için (30, 45, 60 ve 75 ^{0}C) verilen sıvının viskozite değerleri bulunur.

Daha sonra, Eş. (12.5 veya 12.6) kullanılarak, verilen sıvının viskoz akışına ait aktivasyon enerjisi (E_a) bulunur.

Örnek 12.1 : 20 ^{0}C' ta Ostwald viskozimetresinde 2 mL. Su 52,9 saniyede, 2 mL. Kloroform 20,0 saniyede akmaktadır. 20 ^{0}C' ta ρ_{su}=1,00 g/mL, $\rho_{Kloroform}$=1,49 G/mL. ve η_{su}=0,01002 poise olduğuna göre 20 ^{0}C' ta kloroformun viskozite katsayısını hesaplayınız?

Çözüm :

Eş. (12.14) kullanılarak;

$$\frac{\eta_{su}}{\eta_{Kloroform}} = \frac{\rho_{su}.t_{su}}{\rho_{Kloroform}.t_{Kloroform}}$$

$$\frac{0,01002}{\eta_{Kloroform}} = \frac{1,00.52,9}{1,49.20,0} \Rightarrow \eta_{Kloroform} = 0,00564 \text{ poise olarak bulunur.}$$

Örnek 12.2 : Su ve bir başka sıvının 18 ^{0}C' daki yoğunlukları sırasıyla 0,999 g/mL. ve 0,710 g/mL., viskoziteleri ise sırasıyla 0,0084 poise ve 0,01057 poise olarak ölçülmüştür. Suyun viskozimetreden akma süresi 144 saniye olduğuna göre, diğer sıvının aynı viskozimetreden akma süresini hesaplayınız?

Çözüm :

Eş. (12.14) kullanılarak;

$$\frac{\eta_{su}}{\eta_{Sıvı}} = \frac{\rho_{su}.t_{su}}{\rho_{Sıvı}.t_{Sıvı}}$$

$$\frac{0,0084}{0,01057} = \frac{0,999.144}{0,710.t_{Sıvı}} \Rightarrow t_{Sıvı} = 162 \text{ saniye olarak bulunur.}$$

Örnek 12.3 : Gliserinin değişik sıcaklıklardaki viskozite katsayıları aşağıdaki şekilde verilmiştir;

T ^{0}C	-42	-25	-10,8	0	20	30
η N.m^{-2}.s	6710	262	35,5	12,11	1,49	0,629

sıvının aktivasyon enerjisini, A katsayısını ve 25 ^{0}C' da sıvının viskozite katsayısını hesaplayınız?

Çözüm :

ln η ile 1/T ye karşı grafiğe geçirilirse eğimi E_a/R ve ln η eksenini kesim noktası ln A olan bir doğru elde edilir. Eğimden, E_a= 67600 jmol^{-1} ve doğrunun ekseni kestiği noktadan ln A ve buradan da A=1,3223.10^{-12} olarak hesaplanır.

Eş. (12.5 veya 12.6)' dan 25 ^{0}C' da sıvının akması için gerekli enerjiyi hesaplayabiliriz.

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{R.T}$$

$$\ln \eta = \ln 1{,}3223.10^{-12} + \frac{67600}{8{,}314.298}$$

$\ln \eta = -27{,}3516 + 27{,}2848 \Rightarrow \eta = 0{,}935$ N.m^{-2}s olarak bulunur.

Örnek 12.4 : Sıvı hale getirilmiş bir camın 1050 K' deki yoğunluğu 3,54.103 kg.m-3 ve viskozitesi 1,46.105 kg.m-1.s-1 olarak ölçülmüştür. Yoğunluğu 21,45 kg.m-3 olan 1,00 cm çaplı bir platin küre erimiş cam içinde 1,00 cm' lik yükseklikten kaç saniyede düşer?

Çözüm :

Eş. (12.20)' den süre bulunabilir. Değerler eşitlikte yerine konursa;

$$\eta = \frac{2.r^2(\rho_k - \rho_s).g.t}{9.h}$$

$$1{,}46{,}10^5 = \frac{2.(0{,}5.10^{-2})^2(21{,}45.10^3 - 3{,}54.10^3).9{,}81.t}{9.(1{,}00.10^{-2})}$$

t = 1496 s olarak bulunur.

Örnek 12.5 : Erimiş sodyumun 200 ^{0}C ve 600 ^{0}C' da ki viskoziteleri sırasıyla 0,450 santipoise ve 0,212 santipoise olduğuna göre, viskozluk enerjisi ve 400 ^{0}C' da ki viskozitesini bulunuz?

Çözüm :

Eş. (12.7) veya (12.8)' den herhangi biri ile sorumuzu çözebiliriz. Eş. (12.7)' yi alırsak;

$$\ln \frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\ln \frac{0{,}212}{0{,}450} = \frac{E_a}{8{,}314}\left(\frac{1}{873} - \frac{1}{473}\right)$$

$E_a = 6460$ j.mol^{-1} olarak bulunur.

400 ^{0}C' daki viskozitesi;

$$\ln \frac{\eta_{400}}{0,450} = \frac{6460}{8,314}\left(\frac{1}{673} - \frac{1}{473}\right)$$

$\eta_{400} = 0,273$ santipoise olarak bulunur.

GEIGER-MÜLLER DEDEKTÖRÜ İLE DOZ ÖLÇÜMÜ

Giriş

Radyoaktif bozunma birkaç özel durum dışında basınç, sıcaklık, kimyasal şekil gibi parametrelerden bağımsız şekilde gerçekleşen çekirdeğin daha kararlı bir hale ulaşmak için parçacık veya elektromanyetik radyasyon yaymasıdır. Radyoaktif bozunmanın çekirdek harici etkilere açık olmaması bizi onların bozunma periyodunu, şeklini ve enerjisini çevre şartlarından bağımsız takip etme imkanı verir. Radyoaktif bozunmanın zamana bağlılığı yarı-ömür ($t_{1/2}$) ile ifade edilir. Bir izotopun yarı-ömrü bu izotoplardan oluşmuş bir maddenin yarısının bozunması için gerekli olan zamandır. Yarı-ömür saniyenin kesirlerinden milyonlarca yıla kadar değişmektedir. Dakika ve yıl mertebesindeki yarı-ömürler laboratuar ortanında kolaylıkla tespit edilebilir ancak çok kısa yarı ömürler için ileri teknolojili cihazlar gerekmektedir. Bugün için 10^{-18} s kadar kısa bir yarı-ömür ölçülebilmektedir. Bu süreden daha kısa sürede gerçekleşen bozunmalar ani olarak adlandırılır. Diğer taraftan eğer yarı-ömür 10^{15} yıldan daha uzunsa elde edilen sinyaller dedektörde gözlenemez dolayısıyla kararlı olduğu kabul edilir.

Radyoaktif bozunmada belli bir kuantum durumundaki çekirdeğin başka bir kuantum durumundaki çekirdeğe dönüşmesidir. İki kuantum düzeyi arasındaki enerji farkı *bozunma enerjisi* olarak adlandırılır. Bu bozunma enerjisi elektromanyetik radyasyon şeklinde ve ürünlerin kinetik enerjileri şeklinde ortaya çıkar.

Radyoaktif Bozunma Şekilleri

Çekirdek özelliklerine bağlı olarak farklı bozunmalar yapabilir. İlk keşfedilen bozunma şekilleri Grek alfabesinin ilk üç harfiyle adlandırılır: α, β, ve γ. Diğer bozunma şekli ise kendiliğinden bölünmedir. Bunlara ek olarak bazı nadir görülen bozunma şekilleri de vardır.

a) Alfa Bozunması

Alfa bozunması genellikle kurşundan daha ağır çekirdeklerde gözlenir ve aşağıdaki şekilde gösterilebilir

$${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}Y + {}^{4}_{2}He$$

Bozunma enerjisi atomik kütleler kullanarak hesaplanabilir. Kendiliğinden olan bozunmalarda bağlanma enerjisi farkından dolayı enerji açığa çıkar ve bu tür bozunmalar ekzoergik olarak nitelendirilir. Burada açıktır ki belli miktarda kütle enerjiye dönüşmektedir. Bu enerji aynı zamanda tepkimenin Q değeri olarak da adlandırılır

$$Q_\alpha = \left(M(Z,A) - M_{He} - M(Z-2,A-4)\right) * 931{,}5 \text{ MeV}$$

Bu denkleme kütle değerleri akb cinsinden girilir. Bu denklemde girenlerin kütle toplamlarından ürünlerin kütle toplamları çıkarılarak akb cinsinden elde edilen değer 931,5 MeV/akb ile çarpılarak MeV'a çevrilir. Tepkime sonucunda toplam kütlede gerçekleşen azalma enerjiye dönüşmüş olur.

Alfa parçacıkları madde içerisinde ilerlerken yüksek düzeyde iyonizasyona sebep olur. Dolayısıyla parçacıklar gaz içerisinden geçirilip iyonlaşan elektronlar puls yahut akım oluşturmak üzere pozitif elektrotta toplanabilir. İyonlaşma odaları ve orantılı sayaçlar alfa parçacıklarının tek tek sayılmasına imkan veren bu tipte cihazlardır. Maddeyle etkileşen alfa parçacıkları moleküler düzeyde uyarılmaya da sebep olabilirler bunun sonucunda flöresans dediğimiz olay gerçekleşir. Flöresans ya da sintilasyon nükleer parçacıkların ilk defa gözlenmesine imkan vermiştir.

b) Beta Bozunması

Çekirdekten β^- (negatron olarak da adlandırılır) yayımı, β^+ (pozitron, elektronla aynı kütleye sahiptir sadece yükü farklıdır) yayımı ve çekirdeğin orbital elektronlarından birini yakalaması beta bozunması olarak adlandırılır. Bu bozunmalar sırasıyla aşağıdaki gibi sembolik olarak gösterilebilir:

$${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z+1}Y + \beta^- + \bar{\nu}$$

$${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y + \beta^+ + \nu$$

$${}^{A}_{Z}X + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{A}_{Z-1}Y$$

Burada ν ile gösterilen parçacık nötrino olarak adlandırılır üzeri çizgili olan ise antinötrinodur. Bozunma sonucu oluşan çekirdek belli enerji seviyelerinde olabilir. Bu enerji seviyeleri çeşitli kuantum sayıları ile karakterize edilir, bunlardan biri de spindir. Örneğin 7/2'lik bir spine sahip ^{137}Cs'nin β^- yayımlanması sonucu oluşan Ba izotopu 11/2 spine sahiptir. Yayımlanan beta parçacığı 1/2'lik bir spine sahiptir. Açısal momentum korunumunun gerçekleşmesi için toplam spin farkı tam sayı olmalıdır. Bu durumda nötrino göz önüne alınmazsa burada açısal momentumun korunmadığı görülür. Bu korunum kanununa gözlenenler çerçevesinde uyulmadığı görülünce o zaman nötrino teorik olarak öngörülmüştü. Böylece açısal momentum korunumu sağlanmıştır. Nötrinonun yükü sıfır, spini 1/2, kütlesi de sıfıra çok yakındır. Nötrinonun sahip olduğu spin göz önüne alınırsa açısal momentum korunum kanunları da sağlanmış olur. Nötrinonun yüksüz ve kütlesinin çok düşük olmasından dolayı maddeyle etkileşimi çok zayıftır ve dedektör aracılığıyla tespit

edilme ihtimali de çok düşük olur. Bugün yeraltında kurulan çok büyük dedektörlerde bile ancak senede birkaç gözlem yapılmaktadır.

Yayımlanan beta parçacıklarının spektrumu sürekli bir eğri oluşturur. Her beta ışıması için E_{maks} ile ifade edilen beta parçacığının alabileceği maksimum bir değer vardır. Sonuçta enerji beta parçacığı, nötrino ve çekirdek arasında dağıldığı için sürekli olmaktadır.

Farklı beta bozunması şekilleri için Q değerleri aşağıdaki şekillerde verilir:

e) β^- bozunmasında oluşan çekirdeğe sahip atomun kütlesi bir elektron kütlesi daha ihtiva ettiği için beta parçacığının kütlesi ayrıca yazılmaz. Buna göre açığa çıkan toplam enerji (Q) aşağıdaki gibidir.

$$Q_{\beta^-} = M(A,Z) - M(A,Z+1)$$

ii) β^+ bozunmasında ise oluşan çekirdeğe sahip atomun kütlesi bir elektron daha az ihtiva eder. Dolayısıyla diğer bozunmadan farklı olarak hem beta parçacığı kütlesinin hem de bir orbital elektronunun ayrıca yazılması gerekir. Buna göre:

$$Q_{\beta^-} = M(A,Z) - \left[M(A,Z-1) - 2m_e\right]$$

Sonuç olarak orbital elektronu ile beta parçacıklarının kütlesi eşit olduğu için bu denklemde beta parçacığı kütlesi de m_e şeklinde ifade edilmiştir.

iii) Elektron yakalamasında ise yayımlanan herhangi bir elektron yoktur. Tersine bir elektron yutularak çekirdeğe dahil edilmiştir. Bu da çekirdekte bir protonun nötrona dönüşmesine sebep olur. Bu durumda elektron yakalama olayı için Q değeri aşağıdaki gibi verilir:

$$Q_{EY} = M(A,Z) - M(A,Z-1)$$

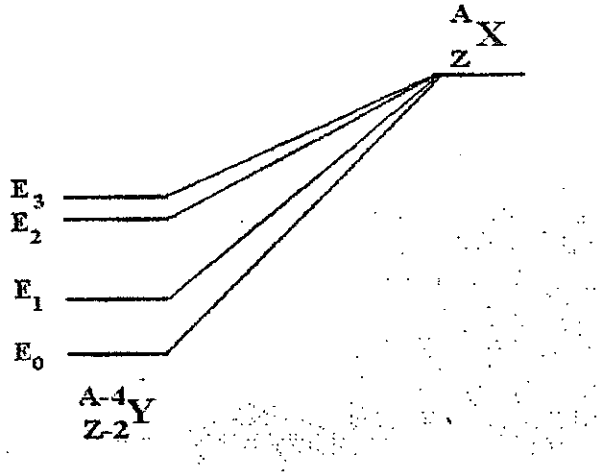
Elde edilen kütle cinsinden Q değerleri uygun dönüşüm faktörü ile çarpılarak enerji birimine dönüştürülür.

c) Gama Bozunması

Alfa bozunması ve beta bozunması sonucu oluşan çekirdek uyarılmış halde olabilir. Bu durumda uyarılma enerjisi ya gama ışını yayımıyla ya da iç dönüşüm olarak adlandırılan bir işlemle dışa atılır.

Aşağıdaki şekilde alfa ışını yayan bir çekirdek için bozunma diyagramı sembolik olarak verilmiştir. Hem Z değeri hem de A değeri azaldığı için bozunma alt sola doğru bir çizgiyle ifade edilebilir. Çekirdek alfa bozunması yaptığında temel halinde veya uyarılmış halde olabilir. Benzer şekilde bozunma gerçekleştikten sonra da oluşan çekirdek ($^{A-4}_{Z-2}Y$) temel halinde (E_0) olabileceği gibi uyarılmış hallerden birinde olabilir (E_1, E_2 , E_3). Eğer uyarılmış

haldeyse düşük enerji seviyelerinden birine seçim kurallarına göre geçiş yaparak gama ışını yayar.



Gama ışını aynı atom içerisinde bir orbital elektronuyla etkileşime girip elektronun belli bir kinetik enerjiyle atomdan uzaklaşmasına sebep olabilir. Buna iç dönüşüm adı verilir. Bazı durumlarda ise uyarılmış haldeki çekirdeğin dalga fonksiyonuyla elektronun dalga fonksiyonu çakışabilir. Bunun sonucunda çekirdeğin uyarılma enerjisi gama ışını yaymadan elektrona transfer olabilir. Bu durumda da sözkonusu elektron belli bir kinetik enerji kazanarak çekirdeği terk eder. Burada enerjinin bir kısmı elektronun bağlanma enerjisine harcanırken kalan kısmı elektronun ve çekirdeğin kinetik enerjisi olarak açığa çıkar. Atomdan ayrılan elektron dönüşüm elektronu olarak adlandırılır. Bu elektronlar daha ziyade iç kabuklardan çıkar. Çünkü iç elektronların dalga fonksiyonlarının çekirdeğin dalga fonksiyonlarıyla çakışma ihtimali daha yüksektir. Bir orbitalden ayrılan elektronların kinetik enerjisi tekdir. Farklı kinetik enerjideki elektronlar farklı orbitalleri ifade eder.

d) Kendiliğinden Bölünme

Çekirdeğin yükü arttıkça protonlar arasındaki Coulomb etkileşiminden dolayı kararsızlık artar. Bunun için ağır çekirdekler alfa bozunması ile birlikte kendiliğinden bölünmeye karşı da kararsızdır. Çekirdek bölünmesi iki şekilde gerçekleşebilir. Ya çekirdek sisteminin bölünebilmesi için Coulomb engelini aşmasını sağlayacak şekilde dışarıdan bir parçacık ya da gama ışını ile uyarılır. Bu bir nükleer tepkime çeşididir. Diğer yol ise çekirdek yeterince uyarılma enerjisine sahip olmamasına rağmen tünel etkisi yoluyla Coulomb engelini aşar. (Kuantum mekaniğine göre bir sistem önündeki bir engeli aşacak kadar bir enerjiye sahip olmasa bile o sistemin engelin diğer kısmına geçme ihtimali vardır. Bunu tünel

etkisi olarak adlandırıyoruz.) Bu ise bir bozunma şeklidir. Kendiliğinden bölünen bir çekirdeği aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz:

$${}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{A_1}_{Z_1}Y + {}^{A_2}_{Z_2}Z$$

Birçok kaynakta ürünler kısmında da birkaç tane nötron çıktığı belirtilir. Ancak bu nötronlar bölünme gerçekleştikten sonra oluşan ürünlerden yayılır. Çok az miktarda bölünme öncesinde de nötron yayımı söz konusu olmaktadır.

Çekirdek bölünmesi tek bir şekilde olmaz. Bölünme sırasında 500 çeşit ürün çekirdek oluşabilir. Th, U, Cf gibi elementlerin izotopları bölünürken büyük ölçüde asimetrik bir şekilde bölünürler. Çok az bir ihtimalle simetrik bölünme olur. Simetrik bölünmeden kastımız çekirdeğin iki eşit parçaya bölünmesidir. Sonuçta yine kütle ve yük korunumu geçerli olduğu için aşağıdaki denklemler yazılabilir:

$$A = A_1 + A_2$$
$$Z = Z_1 + Z_2$$

Burada 1 ve 2 oluşan iki ürünü gösterir. Belli kütle numarası ve proton sayısına sahip bir çekirdeği tamamlayan çekirdek aynı oranda oluşurlar.

e) Diğer Bozunma Şekilleri

^{4}He'den daha ağır çekirdekler ağır iyon veya ağır parçacık olarak adlandırılır. Çok düşük ihtimalle de olsa çekirdekten bu tür ağır çekirdeklerin yayılma ihtimalleri vardır. Bu bozunma şekli süper asimetrik bölünme olarak da adlandırılır. Bu bozunma şekli de bölünmeye benzer ancak oluşan ürünlerin kütle farkları çok yüksek olduğundan süper asimetrik olarak adlandırılır.

Diğer taraftan protonca zengin bazı çekirdekler çok nadir de olsa proton yayarlar. Ancak bu tür çekirdekler önceden belirtildiği gibi daha çok pozitron yaymayı ya da elektron yakalamayı tercih eder. Aynı durum nötronca zengin çekirdeklerin nötron yayması için de geçerlidir. Bu durumdaki çekirdekler de negatron (β^-) yaymayı tercih ederler.

Radyoaktif Bozunma Kinetiği

Radyoaktif bozunmalar birinci dereceden tek molekülün küçük moleküllere ayrışma tepkimesine benzer. Radyoaktif bozunma gelişigüzel bir olaydır. Bir çekirdeğin ne zaman söz konusu bozunmayı gerçekleştireceğini bilemeyiz. Ama çok sayıda aynı tip çekirdek için belli zaman aralığında ne kadar bozunma olacağını tahmin edebiliriz. Tahmin ettiğimiz sayıdaki

belirsizlik sayı arttıkça azalır. Bozunma hızını aktivite olarak da isimlendiririz ve A ile gösteririz. Aktivite birim zamandaki bozunma sayısı olarak tanımlanır ve aşağıdaki denklemle verilir:

$$A = -\frac{dN}{dt}$$

Burada – çekirdeğin bozunarak tükendiğini göstermek içindir. Aktivite radyoaktif çekirdek sayısıyla doğru orantılıdır. Eğer birim zamandaki bozunma sayısı istatistiksel olarak anlamlı olacak kadar fazlaysa bu durumda aşağıdaki ifadeyi yazabiliriz:

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

Burada λ bozunma sabiti olarak adlandırılır. Her iki tarafın integralinin alınması sonucu aşağıdaki denklem elde edilir:

$$N = N_0 \exp[-\lambda t]$$

Burada N t anında numunede bulunan radyoaktif izotop sayısı, N_0 ise t=0 anında radyoaktif izotop sayısıdır. Her iki tarafı bozunma sabiti ile çarparak aynı ifadeyi aktivite (A) için elde edebiliriz:

$$\lambda N = \lambda N_0 \exp[-\lambda t] \quad \Rightarrow \quad A = A_0 \exp[-\lambda t]$$

Belli bir çekirdekten oluşmuş radyoaktif bir maddenin yarılanma ömrü o maddenin aktivitesinin ya da radyoaktif çekirdek sayısının yarıya indiği zaman olarak tanımlanır. Bu durumda:

$$\frac{N}{N_0} = \frac{1}{2} = \exp[-\lambda t_{1/2}]$$

Burada $t_{1/2}$ yarılanma ömrünü göstermektedir. İki tarafın da ln'inin alırsak

$$\ln\frac{1}{2} = -0{,}693 = -\lambda t_{1/2} \Rightarrow 0{,}693 = \lambda t_{1/2}$$

Buradan görüldüğü gibi yarılanma ömrü ile bozunma sabitinin çarpımı sabit bir sayı olan ln2'ye eşittir.

Saniyede bir bozunma Becquerel'in anısına Becquerel (Bq) olarak adlandırılır. Diğer bir birim de Curie'dir (kısaltması "Ci"dir) ve 1 gram ^{226}Ra'nın aktivitesine eşittir. 1 Ci de 3,7x1010 Bq'e eşittir.

Radyasyon Birimleri

Radyasyon bir malzemeden geçerken atomların ve moleküllerin iyonlaşmasına sebep olur. Serbest elektronların ve buna bağlı olarak pozitif iyonların oluşması malzemenin kimyasal

yapısını bozabilir. Sıradan bir nesnenin üzerinde fiziksel bir değişim olması için yüksek miktarda radyasyona maruz kalması gerekir.

Nötronlar ve fotonlar gibi yüksüz radyasyonlar maddeyle fazla etkileşmediği için çok giricidir ve madde içerinde çok ilerleyebilir. Bunun için maruz kalınan radyasyon miktarıyla madde tarafından soğurulan radyasyon miktarını ayırt etmek gerekir. Yüksek derecede iyonlaştırıcı radyasyon olması durumunda, malzeme parçacıkların kaçabileceği kadar ince değilse maruz kalınan miktar soğurulan miktara karşılık gelir. Radyasyonun etiklerini karakterize edebilmek için, *soğurulan doz* olarak adlandırdığımız maddenin soğruduğu miktarı bilmemiz gerekir.

Radyasyona maruz kalmanın birimi röntgendir (R). Bu tarihi bir birimdir ve soğuran malzemenin cinsinden bağımsız olarak giren radyasyonu karakterize eder. 1 röntgen standart sıcaklık veya basınçta bir cm^3 havada pozitif veya negatif bir elektrostatik birimlik iyon üreten radyasyon miktarı olarak tanımlanır. Modern birimlerle standart sıcaklık ve basınçta, $2,58x10^{-4}$ C/kg-hava veya $0,3336x10^{-9}C/cm^3$'e eşittir. Bu değer aynı zamanda yaklaşık $8,8x10^{-3}$ J/kg'a karşılık gelir.

Radyasyona maruz kalmanın etkileri soğurulan radyasyon miktarıyla orantılıdır ve bu miktar genellikle maruz kalınandan daha düşüktür. Bu amaçla "radiation dose absrobed"un (soğurulan radyasyon dozu) kısaltması olan "rad" radyasyonu soğuran maddenin gramı başına düşen 100 erg'lik radyasyon olarak tanımlandı. Rad radyasyonun kimyasal ve biyolojik etkilerinin ifade edilmesinde uygun bir fiziksel standarttır. Daha sonra SI birim sisteminde 1 J/kg'a karşılık gelen gray (Gy) birimi ortaya atıldı.

Radyasyonun biyolojik sistemlerdeki etkisi soğurulan enerji miktarından ziyade enerji yoğunluğuna bağlıdır. Biyolojik bir sistemde küçük bir hacim içerisinde çok sayıda iyonlaşma gerçekleşirse büyük bir hacimde aynı sayıda iyonlaşmanın gerçekleşmesine nazaran etkisi çok daha derin olacaktır. Bu amaçla kullanılan önemli bir parametre LET'tir (Linear Energy Transfer: Doğrusal Enerji Transferi) ve özgül enerji kaybı değerine, -dE/dx çok yakındır. Ancak LET değeri daha düşüktür. Tipik LET değerleri fotonlar ve hızlı elektronlar için MeV/mm iken ağır yüklü parçacıklar içinse yaklaşık 100 kat daha fazladır. Yüksek LET değerine sahip bir radyasyonun zararlı etkilerini ifade etmek için doz eşdeğeri kavramı ortaya atılmıştır. Rad cinsinden verilen soğurulan doz miktarı Q ile gösterilen kalite faktörü ile çarpılır. Bu faktörün değeri LET'in değerinin artmasıyla artacaktır. Doz eşdeğeri için tarihi değer rem'dir ("roentgen equivalent man"in kısaltması). Biyolojik sistemlerde doz eşdeğeri ölçümleri milirem (mrem) cinsinden verilir. SI birim sisteminde doz eşdeğeri için kullanılan

birim sievert (Sv)dir. Sv "rem"in 100 katıdır. Sv cinsinden eşdeğer doz aşağıdaki formülle hesaplanır:

Eşdeğer Doz (Sv) = Soğurulan Doz (Gy) x w_R

Burada w_R daha önceden kalite faktörü olarak adlandırdığımız radyasyon ağırlık faktörüdür. Değişik radyasyon çeşitleri için bu faktörün değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir:

Radyasyon Çeşidi	Radyasyon Ağırlık Faktörü
Gama	1
Beta	1
Proton (>2 MeV)	5
Alfa	20
Hızlı nötron (2-20 MeV)	10
Termal nötron	5

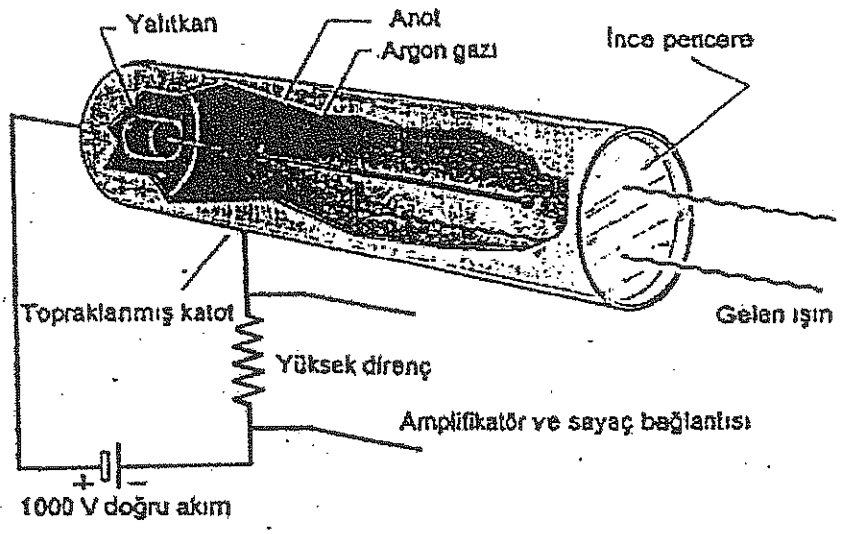
Doz elektronik radyasyon dedektöründeki iyonlaşmadan ölçülebilir. Ancak radyasyonun yapacağı biyolojik hasarı bilmek için bu doz miktarı yukarıdaki tabloda verilen radyasyon ağırlık faktörüyle çarpılarak doz eşdeğeri bulunmalıdır.

Tablo 2. Radyasyonla ilgili birimler

	Geleneksel(Konvansiyonel) Birimler	SI Birimleri
Aktivite	1 Ci = 3.7 x 10^{10} bozunma/s	1 Bq = 1 bozunma / s
Doz	1 Rad = 100 erg / gram = 0.01 J / kg	1 Gy = 1 J / kg = 100 Rad
Doz Eşdeğeri	1 Rem = 0.01 Sv	1 Sv = 1 J / kg = 100 Rem

Geiger-Müller Dedektörleri

Bu dedektörler radyoaktif maddelerden yayılan ışınları saymak üzere Geiger ve Müller tarafından geliştirilmiştir. Geiger-Müller (GM) dedektörleri son derece basit ve değişik tasarımlarda kullanılabilme esnekliğine sahiptir. Geiger-Müller (GM) dedektörleri iki gazın karışımı ile doldurulmuş madeni silindirik bir tüple bu silindirin ekseni boyunca yerleştirilmiş tel şeklinde bir anottan ibarettir. Burada silindirik tüp katot görevi görür. Gazlardan birisi iyonlaşırken diğeri de söndürücü işlevi görür. İyonlaşan gaz genellikle soy gaz iken söndürücü ise organik madde veya halojenlerdir. GM dedektörünün genel yapısı aşağıdaki şekilde verilmiştir.

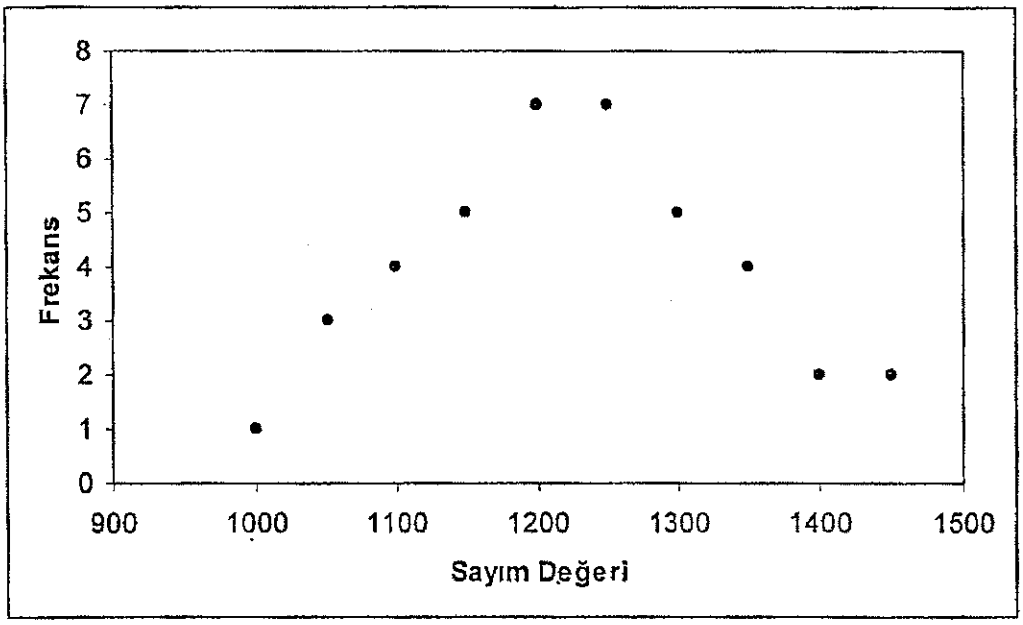


Geiger-Müller tüpünün yapısı (Ayhan Zeren, Atomlar Moleküller, Birsen Yayınevi, 1997)

Tüpün alt tabanı bir pencere şeklinde yapılmıştır. Pencere mika, plastik vb radyasyonu geçirebilecek bir malzeme ile kapatılmıştır. Bu tip dedektörlerde dışarıdan gelen iyonlaştırıcı radyasyon tüp içerisindeki inert gazı iyonize eder. Bundan gelen elektronlar birincil elektronlar olarak adlandırılır. Bu elektronlar anoda doğru hareket ederken pozitif yüklü iyonlar da katoda doğru hareket eder. Birincil elektronlar katoda doğru hızlı bir şekilde hareket ederken yolu üzerinde atom ve moleküllere çarparak ikincil iyonlaşmaya sebep olur. Ancak elektronlar pozitif yüklü iyonlara nazaran çok hızlı olduğu için artı yüklü iyonlar henüz anodun etrafından uzaklaşamamış ve teli + yüklü bir kılıf içine almıştır. Bu kılıfın katodu oluşturan çeperlere ulaşması belli bir zaman alır. Bu arada tüpe giren ışınlar yeni elektron çığları oluşturamaz. Bundan dolayı tüp çalıştığı zamanın belli bir kısmında sayım yapabilir kalan zamanda ise yapamaz. Bu sayım yapamadığı zamana ölü zaman denir. Söndürücü gaz bu ölü zamanı ve parazit sayımları azaltmak için kullanılır. Oluşan bu elektron çığı devreden kısa süreli bir akım geçmesine sebep olur. Bu kısa süreli akım ani bir potansiyel değişimine (elektriksel puls) sebep olur. Bu pulsın büyüklüğü çok küçük olduğu için bir amplifikatörle büyütülerek sayıcıya gönderilir.

Sayım İstatistiği

Radyoaktif bozunma rasgele bir olay olduğu için belli bir zaman aralığında aynı tip numuneden gerçekleşen bozunma sayısı farklı olacaktır. Elde edilen sayım verilerinin belli aralıklara düşen frekans değerlerini çizersek aşağıdakine benzer bir grafik elde ederiz.



Yapılan N tane sayım için varyans aşağıdaki denklemle hesaplanır:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - x_m)^2}{N}$$

Burada x_i inci sayım da elde edilen sayı, x_m ise sayım değerlerinin ortalamasıdır. Yukarıdaki şekilde verilen grafik normal ya da Gaussian dağılıma uyar. Bu dağılımın denklemi ise aşağıdaki gibidir:

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[-\frac{(x - x_m)^2}{2\sigma^2}\right]$$

Bu denklem x sayım değerinin elde edilme ihtimalini verir.

Deney 1

Sayım İstatistiği

Amaç: Elde edilen sayım değerlerinin Gaussian dağılımına uyumunu görmek.

Deneysel Cihaz ve Malzemeler

GM (Geiger-Muller) tüpü dedektörü

Radyasyon kaynağı

Deneysel Prosedür

1. Kaynağı dedektörden belli bir uzaklığa koyunuz.
2. GM cihazını açarak 40 adet birer dakikalık ölçüm alınız.
3. Ölçüm değerlerinin ortalamasını bulunuz
4. Aşağıda verilen tabloyu oluşturunuz.
5. Ölçüm değerlerinin varyansını hesaplayınız
6. Elde edilen ölçüm değerlerinin en yüksek değeri ile en düşük değeri arasını 10 eşit aralığa bölerek her bir aralığa düşen ölçüm sayısını belirleyiniz.
7. 5. aşamada elde ettiğiniz değerleri grafiğe geçiriniz.

Deney No	Doz	$x_i - x_m$	$(x_i - x_m)^2$
1			
2			
3			
4			
...			
40			

Deney 2

Ters Kare Yasası

Amaç: Dedektörün radyoaktif kaynaktan olan uzaklığı ile radyasyonun şiddeti arasındaki ilişkiyi incelemek

Deneysel Cihaz ve Malzemeler

GM (Geiger-Muller) tüpü dedektörü

Radyasyon kaynağı

30 cm'lik Cetvel

Genel Bilgi

Bir izotopik gama veya beta kaynağı için, aşağıdaki bağıntı geçerlidir:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{R_1^2}{R_2^2} \quad \Rightarrow \quad I_2 = I_1 \frac{R_2^2}{R_1^2}$$

Burada I_1, R_1 uzaklığında radyasyon şiddeti (veya dozu) ve I_2 ise R_2 uzaklığındaki şiddettir. Denklemden de anlaşışacağı gibi radyasyonun şiddeti uzaklığın karesiyle doğru orantılı bir şekilde azalacaktır.

Deneysel Prosedür

1. 30 cmlik cetveli dedektörün önüne koyunuz.
2. Kaynağı cetvelin üzerinde 3 cmlik kısmına koyunuz.
3. Bir dakikalık ölçüm yapıp sonucu kaydediniz.
4. Daha sonra 3er cm artırarak 30 cm oluncaya kadar 1er dakikalık ölçümler yapıp sonuçları kaydediniz.
5. Ölçüm değerlerine karşılık uzaklık grafiğini çiziniz.

Verilerin İşlenmesi

Sayım No	Uzaklık	Sayı
1	3	...
2	6	...
..	...	...
10	30	...

Soru: Çizdiğiniz grafikten kaynağın uzaklığıyla şiddet arasında nasıl bir ilişki olduğunu çıkardınız?

Cevap: Radyasyon şiddetiyle kaynaktan uzaklığın karesi ters orantılıdır. Şiddete veya doza karşılık R^2 çizilirse yaklaşık bir doğru elde edilir.

Kaynaklar

1. Ayhan Zeren, Atomlar Moleküller, Birsen Yayınevi (1998)
2. W. D. Loveland, D. Morrissey, G. T. Seaborg, Modern Nuclear Chemistry, Wiley-Interscience, 1st edition (2001)
3. G. Friedlander, J. W. Kennedy, E. S. Macias, J. M. Miller, Nuclear and Radiochemistry, Wiley, 3rd edition (1981)
4. Radiochemistry and Nuclear Chemistry, J. Rydberg, G. R. Choppin, J. Liljenzin, Butterworth-Heinemann; 3rd edition (2001).
5. Y. Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Yayınevi, 7. Baskı (2006)

SALİH COPY CENTER
FOTOKOPİ - KIRTASİYE
Başarılar Dilerz
Tel: (0352) 437 75 31 - Cep: 0536 292 77 81

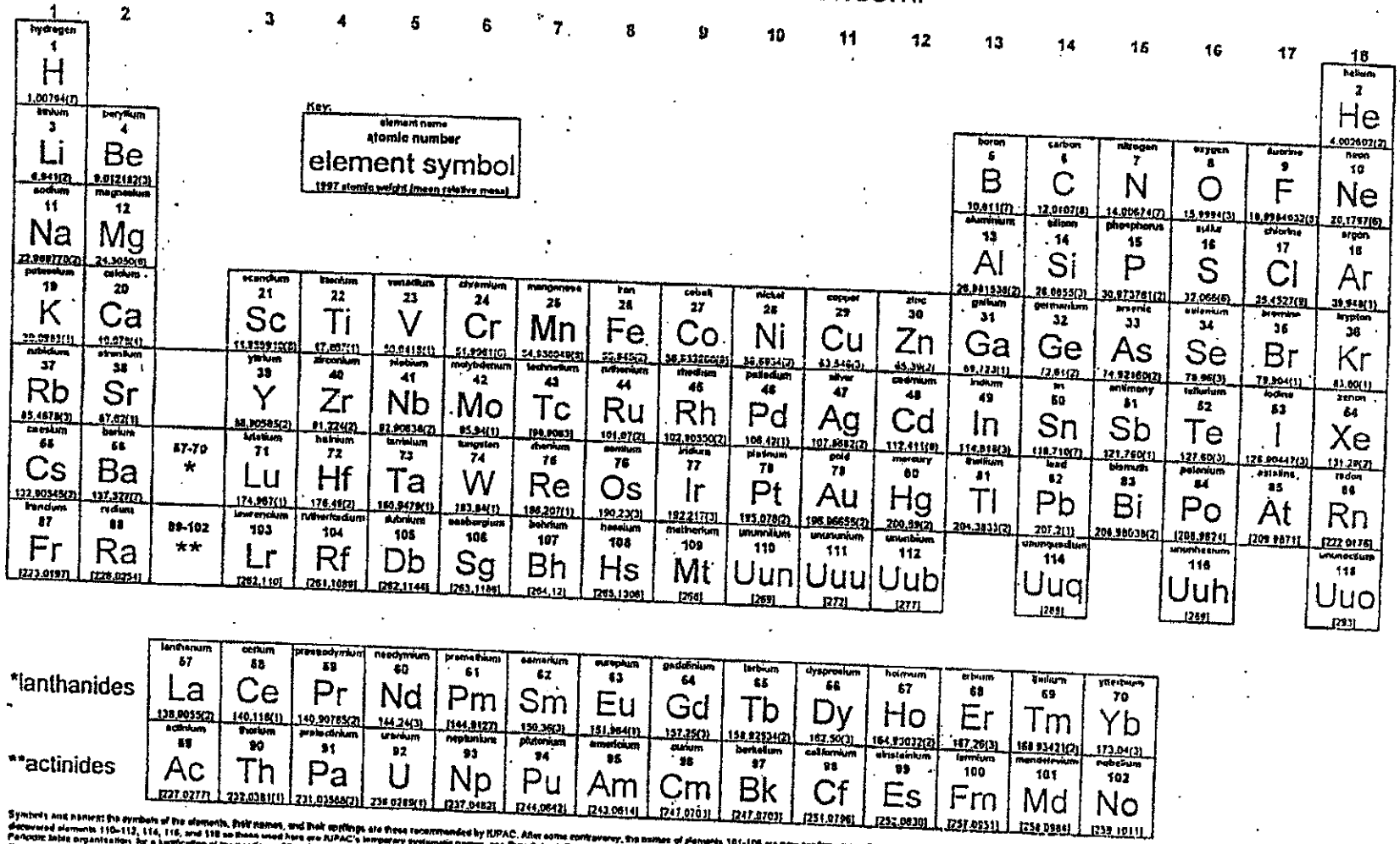
Table of Atomic Weights

Element	Symbol	Atomic Number	Atomic Weight
Actinium	Ac	89	(227)*
Aluminum	Al	13	26.98154
Americium	Am	95	(243)
Antimony	Sb	51	121.75
Argon	Ar	18	39.948
Arsenic	As	33	74.9216
Astatine	At	85	(210)
Barium	Ba	56	137.34
Berkelium	Bk	97	(247)
Beryllium	Be	4	9.01218
Bismuth	Bi	83	208.9804
Boron	B	5	10.81
Bromine	Br	35	79.904
Cadmium	Cd	48	112.40
Calcium	Ca	20	40.08
Californium	Cf	98	(251)
Carbon	C	6	12.01115
Cerium	Ce	58	140.12
Cesium	Cs	55	132.9054
Chlorine	Cl	17	35.453
Chromium	Cr	24	51.996
Cobalt	Co	27	58.9332
Copper	Cu	29	63.546
Curium	Cm	96	(247)
Dysprosium	Dy	66	162.50
Einsteinium	Es	99	(254)
Erbium	Er	68	167.26
Europium	Eu	63	151.96
Fermium	Fm	100	(257)
Fluorine	F	9	18.99840
Francium	Fr	87	(223)
Gadolinium	Gd	64	157.25
Gallium	Ga	31	69.72
Germanium	Ge	32	72.59
Gold	Au	79	196.9665
Hafnium	Hf	72	178.49
Hahnium[b]	Ha	105	(260)
Helium	He	2	4.00260
Holmium	Ho	67	164.9304
Hydrogen	H	1	1.00797
Indium	In	49	114.82
Iodine	I	53	126.9045
Iridium	Ir	77	192.22
Iron	Fe	26	55.847
Krypton	Kr	36	83.80
Kurchatovium[c]	Ku	104	(260)
Lanthanum	La	57	138.9055
Lawrencium	Lr	103	(256)
Lead	Pb	82	207.19
Lithium	Li	3	6.941
Lutetium	Lu	71	174.97
Magnesium	Mg	12	24.305
Manganese	Mn	25	54.9380
Mendelevium	Md	101	(258)
Mercury	Hg	80	200.59
Molybdenum	Mo	42	95.94
Neodymium	Nd	60	144.24
Neon	Ne	10	20.179
Neptunium	Np	93	237.0482
Nickel	Ni	28	58.71
Niobium	Nb	41	92.9064
Nitrogen	N	7	14.0067
Nobelium	No	102	(255)
Osmium	Os	76	190.2
Oxygen	O	8	15.9994
Palladium	Pd	46	106.4
Phosphorus	P	15	30.97376
Platinum	Pt	78	195.09
Plutonium	Pu	94	(244)
Polonium	Po	84	(210)
Potassium	K	19	39.098
Praseodymium	Pr	59	140.9077
Promethium	Pm	61	(147)
Protactinium	Pa	91	231.0359
Radium	Ra	88	226.0254
Radon	Rn	86	(222)
Rhenium	Re	75	186.2
Rhodium	Rh	45	102.9055
Rubidium	Rb	37	85.4678
Ruthenium	Ru	44	101.07
Samarium	Sm	62	150.4
Scandium	Sc	21	44.9559
Selenium	Se	34	78.96
Silicon	Si	14	28.086
Silver	Ag	47	107.868
Sodium	Na	11	22.98977
Strontium	Sr	38	87.62
Sulfur	S	16	32.06
Tantalum	Ta	73	180.9479
Technetium	Tc	43	98.9062
Tellurium	Te	52	127.60
Terbium	Tb	65	158.9254
Thallium	Tl	81	204.37
Thorium	Th	90	232.0281
Thulium	Tm	69	168.9342
Tin	Sn	50	118.69
Titanium	Ti	22	47.90
Tungsten	W	74	183.85
Uranium	U	92	238.029
Vanadium	V	23	50.9414
Xenon	Xe	54	131.30
Ytterbium	Yb	70	173.04
Yttrium	Y	39	88.9059
Zinc	Zn	30	65.38
Zirconium	Zr	40	91.22

* Value in parentheses is the mass number of the most stable or best-known isotope.
[b] Suggested by American workers but not yet accepted internationally.
[c] Suggested by Russian workers. American workers have suggested the name Rutherfordium.

WebElements: the periodic table on the world-wide web

http://www.webelements.com/



Symbols and names: the symbols of the elements, their names, and their spellings are those recommended by IUPAC. After some controversy, the names of elements 101-109 are now confirmed: see Pure & Appl. Chem., 1997, 69, 2471-2473. Names have not been proposed as yet for the most recently discovered elements 110-112, 114, 116, and 118 so those used here are IUPAC's temporary systematic names: see Pure & Appl. Chem., 1979, 51, 381-384. In the USA and some other countries, the spellings aluminum and cesium are normal while in the UK and elsewhere the usual spelling is sulphur. Periodic table organisation: for a justification of the positions of the elements 1 to Ac, Lr, and Uun in the WebElements periodic table see W.B. Jensen, "The position of lanthanum (lutetium) and lutetium (lawrencium) in the periodic table", J. Chem. Ed., 1982, 59, 634-636. Group labels: the numeric system (1-18) used here is the current IUPAC convention. For a discussion of this and other common systems see: W.C. Fernelius and W.H. Powell, "Confusion in the periodic table of the elements", J. Chem. Ed., 1982, 59, 504-508. Atomic weights (mean relative masses): see Pure & Appl. Chem., 1998, 68, 2339-2359. These are the IUPAC 1995 values. Elements for which the atomic weight is contained within square brackets have no stable nuclides and are represented by one of the element's more important isotopes. However, the three elements thorium, protactinium, and uranium do have characteristic terrestrial abundances and these are the values quoted. The last significant figure of each value is considered reliable to ±1 except where a larger uncertainty is given in parentheses.

©1998 Dr Mark J Winter [University of Sheffield, webelements@sheffield.ac.uk] For updates to this table see http://www.shef.ac.uk/chemistry/web-elements/webelements/support/media/pdf/periodic-table.html. Version date: 15 July 1998.

SALİH COPY CENTER

ERCİYES ÜNİVERSİTESİ KAMPÜSÜ

ECZACILIK FAKÜLTESİ İÇİ

Salihcopy@hotmail.com

(0 555)960 22 00

Başarılar Diler...