

KALORİMETRE SABİTİ VE NÖTRLEŞME ENTALPİSİNİN BELİRLENMESİ

Teorik Bilgi

Bir tepkimede fiziksel ve kimyasal değişmeler enerji alışverişi ile yürür bu tür değişmeler sırasında ısı, iş ve diğer enerji şekilleri arasındaki şekilleri inceleyen bilim dalına **termodinamik** adı verilir. **Termokimya**, kimyasal reaksiyonlar, çözeltiler oluşumu ve erime veya buharlaşma olaylarındaki ısı değişimlerini inceler. **Termodinamiğin 1. Yasası** enerjinin korunumu olarak bilinir, yani enerji yoktan var olmaz vardan yok olmaz. Isı ve iş enerjinin iki ayrı şeklidir ve çeşitli enerji şekilleri birbirine dönüştürülebilir; yani enerji korunumludur. Bir sistemin iş yapabilme kapasitesine **enerji** adı verilir. Buna göre iş yapan bir sistemin enerjisi azalırken, iş alan bir sistemin enerjisi artar. Sistem ile ortam arasındaki basınç farklılığından doğan enerji akışına **iş** adı verilir. **Isı** ise sistem ile ortam arasındaki sıcaklık farkından dolayı meydana gelen enerji akışına denir. Bir sistemi oluşturan atom, iyon, moleküllerin sahip olduğu tüm enerjilerin toplamına **iç enerji** denir, U ile gösterilir. Bir sistemin iç enerjisinin mutlak değeri tam olarak bilinemeyeceğinden, termodinamik “iç enerji değişimi” ΔU ile ilgilenir. Bir termodinamik sistemin iç enerjisindeki değişme, sistem ile ortam arasındaki ısı ve iş alışverişlerinin cebirsel toplamı sıfır olmalıdır.

$$\Delta U + q + W = 0$$

Bu bağıntı termodinamiğin birinci yasasının cebirsel ifadesidir.

Bir sistemin hacmi sabit tutulursa, sistem üzerinde iş yapılmaz. Termodinamiğin birinci yasasından dolayı,

$$\Delta U = q_v \quad (q_v: \text{hacim sabit iken gerçekleşen ısı alışverişi})$$

olur. Böylece sabit hacimde ölçülmüş reaksiyon ısısı tam olarak reaksiyon sisteminin iç enerjisindeki değişime (ΔU) eşittir. Birçok reaksiyon sabit atmosferik basınç altında gerçekleşir, bu durumda;

$$\Delta H = q_p \quad (q_p: \text{basınç sabit iken gerçekleşen ısı alışverişi})$$

yazılır.

Sabit basınçta ölçülmüş reaksiyon ısısı tam olarak reaksiyon sisteminin entalpisindeki değişmeye (ΔH) eşittir. Entalpi değişimi, iç enerji değişimini veren bir kalorimetre bombasıyla hesaplanır.

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$$

$\Delta(PV)$ ile tüm sistem için PV deki değişme ifade edilir. Reaksiyona girenler ve ürünlerin tümü sıvı veya katı ise bu PV değerleri, basınç düşük olduğundan (1atm) reaksiyon esnasında çok

az değişir. Bu durumda $\Delta(PV)$, ΔH ve ΔU nun yanında kıyaslanamayacak kadar küçüktür ve ihmal edilir.

$$q_p \approx q_v$$

Tepkime ısısı, sabit sıcaklık ve basınçta yürüyen bir kimyasal tepkimede sistem ile çevresi arasında alınıp verilen ısı miktarıdır. Bu ısı kalorimetre kabı kullanılarak belirlenebilir. Kalorimetre kabının yalıtkan ceketinde bulunanlar **sistemi** meydana getirirler. Bunlar; yalıtkan ceketin içinde yer alan ve tepkimenin gerçekleştiği kap, su, termometre, karıştırıcı vs.dir. Tepkime gerçekleştiğinde kimyasal enerji ısı enerjisine dönüşür ve sistemin sıcaklığı artar. Tepkime ısı miktarı, tepkimenin gerçekleşmesi sonucu ortaya çıkarak kalorimetrenin sıcaklığını arttıran ısı enerjisinin ters işaretlisidir.

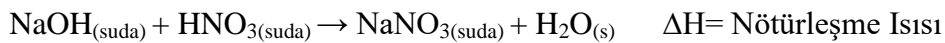
$$Q_{\text{tep}} = -Q_{\text{cal}}$$

Bir gram suyun sıcaklığını $14,5^\circ\text{C}$ den $15,5^\circ\text{C}$ ye yükseltmek için gerekli ısı miktarına **1 kalori** (cal) denir. Bir gram maddenin sıcaklığını 1°C değiştirmek için gerekli ısı miktarına **özgül ısı**, m gram madde için gerekli ısı miktarına ise **ısı kapasitesi** denir.

$$1\text{cal} = 4,184\text{j}$$

Kalorimetre ve içindekilerin sıcaklığı yükselirken, yalnız kalorimetre kabının (kap+ termometre+karıştırıcı) sıcaklığını 1°C yükseltmek için gerekli ısı miktarına o kalorimetrenin **kalorimetre sabiti** denir. Kalorimetre ve kalorimetre içinde bulunanların sıcaklığını 1°C yükselten ısı miktarı, kaç gram (çünkü suyun özgül ısısı $1\text{ cal/g}^\circ\text{C}$ dir.) suyun sıcaklığını 1°C yükseltiyorsa bu suyun miktarına **kalorimetrenin su cinsinden değeri** (μ) denir.

Asit ile bazın tepkimesi sırasında açığa çıkan ısıya **nötürleşme ısısı** denir. Nötürleşme ısısının mol başına düşen kısmına da **nötürleşme entalpisi** ($\Delta H_{\text{nötr}}$) denir. Kuvvetli bir asitle kuvvetli bir bazın birleşmesiyle tuz ve su oluşur. Açığa çıkan ısı ise suyun oluşum ısısı büyüklüğündedir.



Kalorimetrik ölçümlerle nötürleşme ısıları belirlenebilir. Ancak sulu ortamla çalışıldığı için asit ile baz karıştırılınca birbiri içinde dağılırken bir başka ısı daha açığa çıkar. Buna seyrelme ısısı denir. Kalorimetrik ölçümlerden saptanan ısı miktarı nötürleşme ısısı ile seyrelme ısısının toplamıdır.

Tablo 1: Çözelti normalitesine karşılık gelen ısı değerleri.

Çözelti Normalitesi	Serbest hale geçen ısı (kcal)
1,100	0,946
0,918	0,784
0,842	0,718
0,552	0,473
0,227	0,242
0,217	0,191

Tablo 2: Pickering'in asidine oranla aşırı su miktarlarının 1 mol H₂SO₄ ile karışımının neden olduğu ısı miktarları.

H ₂ O (mol)	Açığa çıkan ısı (cal)	H ₂ O (mol)	Açığa çıkan ısı (cal)
0,1	0,806	0,8	5,654
0,2	1,586	0,9	6,212
0,3	2,331	1,0	6,720
0,4	3,054	1,5	8,790
0,5	3,750	2,0	10,010
0,6	4,418	3,0	11,640
0,7	5,054		

Deney 1 Kalorimetre Sabitinin Belirlenmesi

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Kalorimetre kabı, termometre, derişik H₂SO₄, 2mL derişik HNO₃ 0,1M ayarlı NaOH çözeltisi, metil oranj indikatörü, beher, büret, erlen. (NaOH çözeltisinin nasıl ayarlanacağını öğreniniz.)

Kalorimetre sabitini belirlemek için Pickering tarafından belirlenmiş olan H₂SO₄ in çözünme ısısından yararlanılarak kalorimetre sabiti belirlenecektir. Pickering' in kullandığı asit %98,5 tir. Sabit belirlerken kullanılan asitin yüzdesinin farklı olmasından dolayı açığa çıkan ısı miktarının (kabın aldığı ısının) düzeltilmesi gerekecektir.

Yapılışı

a) Sıcaklık değişiminin saptanması

Kalorimetre kabına 400 mL saf su konur ve düzenli olarak karıştırılmaya başlanır. Kaba konulan termometreden bir dakika aralıklarla sıcaklık okumaları yapılır. Sıcaklık değişimi sabit kalıncaya kadar (5-6 okuma) devam edilir ve kaydedilir. Okunan sıcaklıklar zamana karşı grafiğe geçirilir. Son sıcaklık okumasından sonra 6 mL derişik H₂SO₄ kaba ilave edilir ve karıştırılmaya devam edilir. Aynı şekilde birer dakika arayla sıcaklık okumaları sabit olana kadar yapılır. Okunan sıcaklıklar grafiğe geçirilir.

b) Çözeltinin normalitesinin belirlenmesi

Sıcaklık değişimi gözlemlendikten sonra kalorimetre kabında bulunan asit çözeltisi bir cam kaba alınır. Bu çözeltiden 5 mL alınarak 0,1M ayarlı NaOH ile titre edilir ve çözeltinin normalitesi belirlenir. Deney çözeltisinin normalitesine karşılık gelen ısı değeri (Q1) Tabloda verilen değerlerin grafiğe geçirilmesiyle bulunur.

c) Kullanılan H₂SO₄ ün yüzdesinin belirlenmesi

Küçük bir erlen veya beheri duyarlı bir şekilde tarttıktan sonra behere H₂SO₄ şişesinden 5-6 damla alınır ve yine tartılır. Aradaki fark alınan H₂SO₄ ün gramını verir (M_{tart.}). Tartılan M gram asit önce 100 mL ye seyreltilir ve buradan alınan 10 mL çözelti 0,1M ayarlı NaOH ile metil oranj indikatörlüğünde titre edilir. Seyreltme faktörü dikkate alınarak tartılan H₂SO₄ damlasındaki H₂SO₄ in miktarı g olarak bulunur (M_{titr.}).

$$\% \text{H}_2\text{SO}_4 = (M_{\text{titr.}} (\text{g H}_2\text{SO}_4) / M_{\text{tart.}} (\text{g H}_2\text{SO}_4)) \times 100$$

d) Kullanılan H₂SO₄ deki aşırı suyun belirlenmesi

Kullandığımız asitin % si A ise asitin 100 gramında 100-A g su vardır. Aşağıda verilen formül ile aşırı su miktarı belirlenmiş olur.

$$? \text{ mol su/ mol H}_2\text{SO}_4 = \left(\frac{100-A}{18} \times \frac{98}{A} \right) - 0,0829$$

Aşırı su miktarına karşılık gelen ısı değeri (Q2), Pickering tarafından oluşturulmuş olan tablodaki değerlerin grafiğe geçirilmesiyle buradan okunarak belirlenir.

Deney 1 Verilerinin Değerlendirilmesi

Q1 ve Q2 değerleri kullanılarak düzeltilmiş değer olan Qd değeri (Q1-Q2) belirlenir. Grafikten bulunan sıcaklık yükselmesi (ΔT), düzeltilen ısı değeri (Qd) ve 100 mL lik çözeltilde yapılan deneylerle elde edildiği göz önüne alınırsa kalorimetre sabiti aşağıdaki formül ile belirlenir.

$$C = \frac{Q_d \times m(g)}{100 g} \times \frac{1}{\Delta T} \text{ cal/}^\circ\text{C olarak bulunur.}$$

m: deneyde kullanılan toplam çözeltilinin kütesidir. Paydadaki 100 g ise Pickering' in tablodaki değerleri bulurken kullandığı su miktarıdır.

C: kalorimetre kabı + su + asit + termometre vs. nin sıcaklığının 1°C yükselmesi için verilmesi gereken ısıdır.

Suyun içindeki asitin oluşturduğu çözeltilinin özgül ısısı yaklaşık 1 cal/g°C olarak kabul edilirse kalorimetrenin su cinsinden değeri (μ) bulunabilir.

$$\mu = C(\text{cal/}^\circ\text{C}) - m(\text{g}) \times 1 (\text{cal/g}^\circ\text{C}) \text{ dir.}$$

Bu değer **nötrleşme entalpisinin belirlenmesi** için kullanılacaktır.

Deney 2 Nötrleşme Entalpisinin Belirlenmesi

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Kalorimetre kabı, termometre, karıştırıcı, derişik HNO₃, 0,1M ayarlı NaOH çözeltisi.

Yapılışı

Daha önceki deneyde sabiti belirlenmiş kalorimetre kabı kullanılarak kabın içine 50 mL su ve 25 mL 0,1M NaOH çözeltisi konup karıştırılır ve her dakika sıcaklık okumaları yapılır, sıcaklık sabit kaldığı değerden sonra çözelti içine 2 mL derişik HNO₃ eklenir. Çözelti sürekli karıştırılır ve her dakika sıcaklık okumaları yapılarak kaydedilir. Sıcaklık sabit kaldıktan sonra değerler grafiğe geçirilir ön periyot ve son periyot belirlenir. Aradaki farktan ΔT_1 sıcaklık farkı belirlenir. İkinci bir deneyde boş kalorimetre kabına 75 mL su konur ve

sıcaklık okumaları yapılarak ön peryot saptanır. Sonra su içine 2 mL derişik HNO₃ eklenir. Yine sıcaklık okumaları ile son peryot ve karışma anındaki ΔT_2 sıcaklık yükselmesi belirlenir.

Deney 2 Verilerinin Değerlendirilmesi

$$\Delta T = \Delta T_1 - \Delta T_2$$

Nötürleşme Isısı $Q = (M + \mu) \times \Delta T$

Nötürleşme Entalpisi $\Delta H = -Q/r \quad \text{cal/mol}$

M: kalorimetredeki su miktarı (kaba konan su + baz miktarı + asit miktarı)

μ : kalorimetrenin su cinsinden değeri

r: HNO₃ ile reaksiyona giren bazın mol sayısı

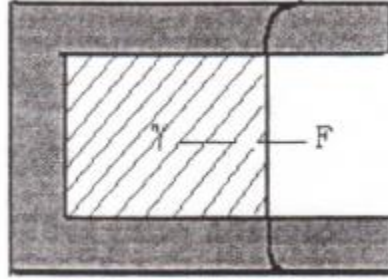
YÜZEY GERİLİMİ

Teorik Bilgi

Moleküller birbirlerine yeterince yakın buldukları zaman Van der Waals kuvvetleriyle birbirlerini çekerler. Sıvı içinde bulunan bir molekül ortalama olarak bütün yönlerden aynı kuvvetle çekilirler. Oysa sıvının yüzeyinde bulunan bir molekül aşağı ve yanlara doğru çekildiği halde bu molekülü yukarıya doğru çeken kuvvet çok zayıftır (buharın etkisi çok azdır). Bunun sonucu olarak yüzeydeki moleküller sıvı içine doğru yüzeye dik olarak çekilirler. Sıvı yüzeyi bir gerilim altında bulunur ve bu sıvı yüzeyinde her noktada aynıdır. Buna **yüzey gerilimi** denir. $N.m^{-1}$ (Newton/metre) olarak ifade edilir.

Sıvı yüzeyini genişletmek istenirse sıvı moleküllerini içerden sıvı yüzeyine çıkarmak için bu çekme kuvvetlerine karşı bir iş yapmak gerekir. Sabit sıcaklıkta sıvı yüzeyini $1 m^2$ genişletmek için yapılması gereken bu işe **yüzey enerjisi** denir. Yüzey enerjisi; yüzey işinin yüzey alanına oranı olup, birimi $joule/m^2$ ya da N/m dir. Görüldüğü gibi yüzey enerjisi ve yüzey gerilimi birim olarak birbirine denktir.

Yüzey gerilimi; bir yüzeyin alanını birim miktarda (örneğin $1 m^2$) artırmak için gerekli enerji olarak tanımlanabilir. Ayrıca yüzey gerilimi (γ); yüzey üzerinde, sıvının yüzey genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına kuvvettir. Yüzey gerilimi yüzeye paralel olarak etkir.



Şekil 1. Yüzey alanını genişletmek için, yüzey gerilimine karşı iş yapılmaktadır.

Bu yüzey gerilimi tanımını şekilde gösterilmiş olan deney düzeneği ile daha iyi anlamaya çalışalım. Bu düzende, U şeklindeki bir tele hareket edebilen bir çubuk takılmıştır. Bu düzenek bir sabun çözeltisine daldırıldığında yüzeyinde bir sıvı filmi oluşur. l uzunluğundaki hareketli çubuğa bir F kuvveti uygulanarak yüzey genişletilmek istendiğinde, F kuvvetine zıt olan yüzey gerilimi:

$$\gamma = \frac{F}{2l}$$

İfadesiyle verilir. Gerilen bu sıvı filminde, filmin iki yanında iki sıvı yüzeyi bulunduğundan eşitliğe 2 katsayısı girmektedir. Şekildeki 1 uzunluğundaki hareketli çubuğun d kadar çekildiğini düşünelim. Bu durumda yapılan iş (w) = F.d = 2.γ.l.d = 2.γ.A olur. Burada d hareketli çubuğun yer değiştirmesi A ise alanıdır. 2 katsayısı yine filmin iki tane sıvı yüzeyi bulunmasından dolayı gelmektedir.

Bir çözeltide bir maddenin içteki derişimi ile yüzeydeki derişimi birbirinden farklıdır. Sıvı kendi yüzey enerjisini küçültmeye çalışır. Bu ise yalnız yüzeyini küçültmeyle değil, eğer çözünmüş maddenin moleküllerini yüzeye çekmekle yüzey gerilimi küçülüyorsa çözünmüş maddenin moleküllerini yüzeye çekmekle sağlanır. Bu durumda çözünmüş maddenin derişimi arttıkça yüzey gerili küçülür. Tersine, yani çözünmüş madde molekülleri yüzeye çekilmekle yüzey gerilimi küçülmüyorsa, çözünmüş maddenin yüzeydeki derişimi içindekinden daha küçüktür. Yüzey tabakasındaki bu derişim değişikliğine “**yüzey adsorpsiyonu**” denir. Yüzeydeki derişim içerdeki derişimden daha büyükse **pozitif adsorpsiyon**, tersine yüzeydeki derişim içerdeki derişimden daha küçükse **negatif adsorpsiyon** denir.

Sıvıların yüzey gerilimini küçülten maddelere **kapiler aktif**, yüzey gerilimini değiştirmeyen veya yükselten maddelere **kapiler inaktif** maddeler denir. Anorganik tuzlar ve bazı organik tuzlar kapiler aktif değildirler. Örneğin NaCl suyun yüzey gerilimini biraz yükseltir. Şeker ve gliserin gibi birden fazla hidroksil grubu içeren maddelerde kapiler inaktiftir. Anorganik asit ve bazlar da az etkindirler. Alkol, aldehit, yağ asitleri, eter, ester, amin vb. gibi birçok organik maddeler sulu çözeltilerinde kapiler aktiftir. Kapiler aktif maddenin hidrofil grupları çözeltiye, hidrofob grupları grupları ise dışarıya doğru yönelmiştir. Kapiler aktiflik hidrofob grup büyüdükçe (yani homolog sırada ilerledikçe) artar.

Freundlich' e göre, çözücünün bağıl yüzey gerilimi azalması kapiler aktif maddenin derişiminin kesirli bir kuvvetiyle orantılı oluşur.

$$\Delta\gamma = \frac{\gamma_0 - \gamma}{\gamma} = k \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad \text{ya da} \quad \log\Delta\gamma = \log k + \frac{1}{n} \log C \quad \text{bağıntıları geçerlidir.}$$

Burada;

$\Delta\gamma$: çözücünün bağıl yüzey gerilimi azalması

γ_0 : saf çözücünün yüzey gerilimi

γ : çözeltilinin yüzey gerilimi

C: derişim

k, n: sabitler

Yüzey geriliminin etkisiyle sıvı olanaklı olduğu ölçüde yüzeyini küçültmeye çalışır. En küçük yüzey gösteren şekil küre olduğundan damlayan sıvı küresel bir şekildir.

Gazlarda söz konusu olmayan yüzey gerilimi yalnız sıvılar için geçerli değildir. Benzer gerilimler çeşitli fazlar arasındaki bütün yüzeylerde vardır. Bu durumda çeşitli yüzeyler arası gerilim veya yüzeyler arası enerji söz konusudur. Örneğin katı-sıvı, katı-gaz, sıvı-gaz, sıvı-sıvı yüzeyler arası gerilimler gibi.

Yüzey Gerilimi Ölçme Yöntemleri

Halka Yöntemi: Bir sıvı yüzeyini genişletmek için yüzeye uygulanan kuvvete, sıvı yüzeyi bir çekme kuvveti ile karşı koyar. Bu çekme kuvveti sıvı yüzeyine konulan temiz bir tel halka ile ölçülebilir.

Kılcal Boru Yöntemi: Kılcal boruda sıvı yüksekliği ölçülerek yüzey gerilimi belirlemek en önemli ve güvenilir yöntemlerden biridir. Bu yöntemin dayandığı temel, yüzey gerilimi belirlenecek bir sıvı içine bir kılcal boru daldırıldığı zaman, çoğu sıvılarda, sıvının kılcal boru içinde yükselmesidir. Bu yükselme sıvı ancak camı ıslatıyorsa olanaklıdır, yani sıvı cama yapışır (adhezyon kuvvetleri). Bu halde sıvının yüzeyi iç bükeydir (konkav). Sıvının yüksekliği h , kılcal boru yarıçapının küçülmesi ile artar. Eğer sıvı camı ıslatmazsa, örneğin cıva gibi, kılcal boru içindeki sıvı seviyesi dıştaki sıvı seviyesinin altına düşer, kapilerde alçalar. Bu halde yüzey dış bükeydir (konveks). Bu olay yüzey gerilimi ile açıklanır.

Damla Sayısı Yöntemi: Bu yöntem damla biçiminde bir sıvı yüzeyinin oluşması için gerekli işin belirlenmesine dayanır. Bunun için stalagmometre adı verilen aletler kullanılır. Stalagmometreye çekilen sıvı damlamaya bırakılır ve aynı hacimde sıvıdan kaç damla oluştuğu sayılır. Yüzey gerilimi bilinmeyen sıvının yüzey gerilimi karşılaştırma ile bulunur. Karşılaştırma için çoğu kez saf su kullanılır.

Bir stalagmometrenin ucundaki sıvı damlası iki kuvvetin etkisi altındadır. Birisi damlanın ağırlığına eşit olan mg yerçekimi kuvveti, diğeri stalagmometrenin çevresi boyunca etkiyen yüzey gerilimi kuvvetidir. Bu ikisi birbirine eşit olursa dengededir, yerçekimi kuvveti yüzey gerilim kuvvetini aşarsa damla düşer.

Denge halinde; $2\pi r\gamma = m.g$ bağıntısı geçerlidir.

Karşılaştırma için kullanılan sıvı, örneğin su, aynı stalagmometreden damlatıldığında;

$$2\pi r.\gamma' = m'.g \quad \text{bağıntısı yazılabilir.}$$

Her ikisinin oranından;

$$\frac{m}{m'} = \frac{\gamma}{\gamma'} \quad \text{bulunur.}$$

Aynı hacimdeki damlalar sayıldığından,

$$n.m = V.\rho \rightarrow n'.m' = V.\rho' \text{ olmalıdır.}$$

Yoğunlukları 1 den çok farklı olmayan seyreltik çözeltiler için;

$$\frac{n.m}{n'.m'} = 1 \quad \text{olur ve buradan } n/n' = m'/m \text{ bulunur.}$$

Bu bağıntı;

$$\frac{m}{m'} = \frac{\gamma}{\gamma'} \quad \text{bağıntısı ile karşılaştırılarak; } \frac{\gamma}{\gamma'} = \frac{n'}{n} \quad \text{formülü elde edilir.}$$

Karşılaştırma için kullanılan sıvının deneyin yapıldığı sıcaklıktaki yüzey gerilimi literatürden alınır. n ve m de deneyle saptandığına göre son formülden belirlenmesi gereken sıvının yüzey gerilimi hesaplanır. Suyun çeşitli sıcaklıklardaki yüzey gerilimi değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo: Suyun farklı sıcaklıklardaki yüzey gerilimi değerleri.

Sıcaklık (°C)	Yüzey gerilimi (dyn/cm)	Sıcaklık (°C)	Yüzey gerilimi (dyn/cm)
10	74,22	25	71,97
15	73,49	30	71,18
18	73,02	40	69,56
20	72,75	50	67,91

Deney

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Stalagmometre, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05 M bütil alkol (veya izopropil alkol) ve 0.3, 0.2, 0.1, 0.05 M amil alkol.

Yapılışı

Bu deneyde yüzey gerilimi damla sayısı yöntemiyle ölçülür. Stalagmometre kullanılarak farklı derişimlerde hazırlanan alkollerin damla sayısı belirlenir. Damla sayısı en az üçer kez tekrarlanır. Karşılaştırma sıvısı olarak saf su kullanılacaktır.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Suyun çalışılan sıcaklıktaki yüzey gerilimi değeri tabloda verilen değerler grafiğe geçirilip grafikten bulunacaktır. Bütün çözeltilerin yüzey gerilimi değerleri tek tek hesaplanacaktır.

$(\gamma-C)$ ve $\log\Delta\gamma = \log k + \frac{1}{n} \log C$ bağıntısına göre de $(\log\Delta\gamma - \log C)$ grafiklerini çiziniz ve grafiği tartışınız.

İkinci grafikte doğrunun eğimi ve ordinat kesiminden k ve n sabitleri belirlenir. k ve n sabitleri bilinirse çalışılan sıcaklıkta yüzey gerilimini derişime bağlayan bir denklem bulunur. Böylece bu denklemden istenilen derişimdeki bir çözeltilinin yüzey gerilimi hesaplanabilir.

NERNST DAĞILMA YASASI

Teorik Bilgi

Sıcaklık ve basıncın denetlenemediği basit bir kapalı sistem göz önüne alalım. Fazlar arasındaki ve sistem ile kap arasındaki yüzey alanının katkısı ihmal edilirse, sistemin Gibbs enerjisi iki fazın Gibbs enerjileri toplamıdır.

$$G = G^{(I)} + G^{(II)} \quad (1)$$

Fazlar (I) ve (II) üsleri ile işaretlenmiştir.

Bileşenleri 1 den c ye kadar numaralayalım. Sistem kapalı olduğundan fazlardan birini terk eden herhangi bir madde diğer faza gidecektir.

$$dn_i^{(I)} = -dn_i^{(II)} \quad (i = 1, 2, \dots, c) \quad (2)$$

Son derece küçük bir madde transferi için Gibbs enerjisindeki değişim aşağıdaki bağıntı ile verilir;

$$\begin{aligned} dG &= dG^{(I)} + dG^{(II)} \\ &= -S^{(I)}dT + V^{(I)}dP + \sum_{i=1}^c \mu_i^{(I)} dn_i^{(I)} + (-S^{(II)}dT + V^{(II)}dP + \sum_{i=1}^c \mu_i^{(II)} dn_i^{(II)}) \end{aligned} \quad (3)$$

Her iki fazda da T ve P değerleri aynı kabul edildiğinden dT ve dP değerleri de aynıdır. Sistemin sabit T ve P de dengede olduğunu varsayalım. Böylece dP ve dT sıfıra yakın olacak ve fazlar arasında sonsuz küçük madde transferi gerçekleşecektir. Sabit sıcaklık ve basınçta dengedeki değişimler için dG sıfıra gitmelidir ve eşitliklerinden aşağıdaki bağıntı yazılabilir;

$$dG = \sum_{i=1}^c \mu_i^{(I)} dn_i^{(I)} + \sum_{i=1}^c \mu_i^{(II)} dn_i^{(II)} = \sum_{i=1}^c (\mu_i^{(I)} - \mu_i^{(II)}) dn_i^{(I)} = 0 \quad (4)$$

İlke olarak ikinci yasayı ihmal etmeksizin, bir maddeyi seçerek geçirip diğerlerinin geçişine izin vermeyen yarı geçirici bir zar bulmak olanaklıdır. Bu nedenle 3 nolu eşitliğin sağ tarafındaki toplam içinde bulunan her bir terim ayrı ayrı sıfır olmalıdır. Çünkü dn_i lerin sadece

biri yani dn_i değil tamamı sıfır olmalıdır. dn_i mutlaka sıfır olmayacağından diğer çarpan sıfır olmak zorundadır ve

$$\mu_i^{(I)} = \mu_i^{(II)} \quad (\text{sistem dengede iken}) \quad (5)$$

eşitliği yazılır. 4 nolu eşitliğe göre sistem iki fazlı olarak sınırlanamaz.

Dengede ikiden daha çok faz varsa her çift için bu denge göz önüne alınır ve her maddenin denge halinde bulunan fazlardaki kimyasal potansiyelleri aynı değere sahip kabul edilir.

Yukarıda yazılan eşitliğin ikinci şekli aşağıdaki gibidir.

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i^{(\beta)} \quad (\text{sistem dengede iken}) \quad (6)$$

Burada α ve β çok fazlı bir sistemdeki herhangi iki fazı temsil etmektedir.

Herhangi dengedeki bir sistemin özellikleri, gerçek koşullardan farklı herhangi bir koşulda dengeye ulaşması halinde de farklı değildir. Böylece 6 nolu eşitliği açık sistem için sıcaklık ve basıncın sabit olmadığı koşullarda denge konumuna ulaşan sistemler içinde geçerlidir.

5 nolu eşitlik faz dengelerinin temel bağıntısıdır: Dengede, tüm fazlar arasında her maddenin kimyasal potansiyeli aynı değere sahiptir.

Su-kloroform ve su-eter gibi hemen hemen birbiriyle hiç karışmayan iki sıvıdan oluşan bir sistemin fazlarını α ve β ile simgeleyelim. Böyle bir sistemin ideal bir karışımla hiç ilgisi olmamasına karşın üçüncü madde her iki faz içinde de ideal olarak dağılabilir. Dağılan bu üçüncü madde gaz, sıvı ya da katı olabilir.

Karışmayan bu iki sıvının bulunduğu sisteme ikisi içinde ideal olarak karışan bir üçüncü sıvı eklenip çalkalandığı zaman fazlar yeniden ayrılır. Fazlar ayrıldıktan sonra analiz yapıldığında üçüncü maddenin her iki fazdaki derişimlerinin birbirinden farklı olduğu görülür. Çözünen maddenin α ve β fazlarındaki mol kesirleri sırasıyla $x_{i\alpha}$ ve $x_{i\beta}$ ile simgelediğimizde bu fazlardaki kimyasal potansiyeller sırasıyla;

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\alpha}^* + RT \ln x_{i\alpha} \quad (7)$$

$$\mu_{i\beta} = \mu_{i\beta}^* + RT \ln x_{i\beta} \quad (8)$$

şeklinde yazabiliriz. Fazlar ideal karışım olduğundan kimyasal potansiyellerinin mol kesirlerinin logaritmalarına göre grafiklerin doğru vermesi gerekir.

Sabit sıcaklık ve basınçta $\mu_{i\alpha}$ ve $\mu_{i\beta}$ kimyasal potansiyelleri sabit kalacağından fazlar arası denge kurulduğunda çözünen maddenin fazlardaki derişimleri oranı aşağıdaki gibi bulunur.

$$\mu_{i\alpha} = \mu_{i\beta} \quad (9)$$

$$\mu_{i\alpha}^* + RT \ln x_{i\alpha} = \mu_{i\beta}^* + RT \ln x_{i\beta} \quad (10)$$

$$\ln(x_{i\alpha}/x_{i\beta}) = (\mu_{i\alpha}^* - \mu_{i\beta}^*)/RT = -\Delta G_i/RT \quad (11)$$

$$x_{i\alpha}/x_{i\beta} = K_i \text{ (sabit)} \quad (12)$$

Nernst dağılma yasası olarak bilinen bu eşitlikteki K_i , sabit basınç ve sıcaklıkta sabit olup “Dağılma Katsayısı” adını alır. Fazlar birer ideal karışım olduğu sürece dağılma katsayısı çözünen i maddesinin fazlardaki derişiminden bağımsızdır. K_i nin derişimden bağımsızlığı kuralı Nernst dağılma yasası olarak bilinir. Bu yasaya göre sabit sıcaklık ve basınçta çözünen maddenin fazlardaki derişimleri ancak ve ancak oranları eşit olacak şekilde değişebilmektedir. Derişim birimleri değıştikçe K_i katsayısı değışmekle birlikte ideal seyreltik çözeltiler için büyük doğrulukla;

$$K_i \text{ (sabit)} = x_{i\alpha}/x_{i\beta} = C_{i\alpha}/C_{i\beta} = m_{i\alpha}/m_{i\beta} \quad (13)$$

eşitliği geçerlidir. Burada C_i ve m_i sırayla çözünen maddenin molarite ve molalitesini simgelemektedir.

Deney

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Erlen, büret, pipet, 30 mL 0,5 M NH_3 , 500 mL 0,1 M ayarlı HCl, kloroform, metil oranj indikatörü. (HCl çözeltisinin nasıl ayarlandığını öğreniniz.)

Yapılışı

30 mL 0,5 M NH_3 çözeltisi hazırlanıp cam kapaklı bir erlen veya dağılma şişesine konur. Aynı kap içine eşit hacimde (30 mL) kloroform konarak cam kapak kapanır. Şişe en az bir dakika kuvvetle çalkalanır. Sonra fazların ayrılması için bırakılır. Üstteki su fazından bir

pipetle 10 mL lik örnek alınıp içinde 100 mL saf su bulunan erlene hemen boşaltılır. Metil oranj eklenerek ayarlı HCl ile titre edilir. Altteki kloroform fazından da pipetle uygun bir biçimde 20 mL örnek alınır. İçinde 100 mL su bulunan bir başka erlene boşaltılır. Tekrar metil oranj eklenip ayarlı HCl ile titre edilir.

Dağılma şişesinde 10 mL su ve 20 mL kloroform ve titrasyonlarda kullanılan asitlere eş değer miktarda amonyak eksilmiştir. Dağılma şişesine 10 mL su eklenir, kloroformun titre edildiği kabın dibinde, içinde dağılmış olan amonyağı nötralleşmiş, bir miktar kloroform vardır. Buradan 10 mL, orijinal şişesinden 10 mL (toplam 20 mL) kloroform dağılma şişesine eklenerek sıvı hacmi ilk haline getirilir. Son durumda toplam sıvı hacmi değişmemiştir; ama amonyak miktarı azalmıştır. Kalan amonyak fazlar arasında tekrar dağılacaktır. Daha önceki gibi şişe tekrar çalkalanacak ve fazlar ayrıldıktan sonra her fazdan alınan örnekler ayarlı asitle titre edilip içerisindeki amonyak miktarı saptanacaktır. Deney en az üç kez tekrar edilmeli ve sonuçların ortalaması alınmalıdır.

$K = C1/C2$ bağıntısı ile dağılma katsayısı hesaplanır. Burada;

C1: Birinci fazda bulunan amonyağın molar derişimi

C2: İkinci fazda bulunan amonyağın molar derişimi

POTANSİYOMETRİK ASİT BAZ TİTRASYONU VE ZAYIF ASİTLERİN K_a SABİTİNİN BELİRLENMESİ

Teorik Bilgi

Potansiyometrik teknik, elektrot potansiyelleri ve bu potansiyellerin değişen kimyasal ortamlardaki değişimleri ölçülerek gerçekleştirilir. Elektrot potansiyellerinin belirlenmesi için doğrudan derişim ölçmelerinin uygulanması çok genel değildir. pH ölçülerek çözeltilerdeki hidrojen iyonlarının derişiminin en çok uygulanan ancak istisna bir durumdur. Titrasyon tekniği eklenen maddenin derişiminin artmasıyla değişen potansiyellerin ölçülmesiyle yapılır. Potansiyometrik ölçümler ayrıca yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarının çeşitli termodinamik parametrelerin belirlenmesinde de kullanılmaktadır. Bu termodinamik terimlerden en önemlisi serbest entalpi (ΔG) değişimi ile denge sabitinin belirlenmesidir.

Bu teknikte, potansiyel titre edilen çözeltilerdeki iyon aktifliklerinin bir fonksiyonu olan, bir indikatör elektrot gereklidir. Bu elektrot ile uygun bir karşılaştırma elektrodu titre edilecek çözeltilerde daldırılarak bir pil sistemi oluşturulur. Titrasyonun eşdeğerlik noktası, ya indikatör elektrot potansiyelinin titrasyonda eklenen maddenin miktarına karşı değişimin gösteren grafiğinde potansiyelin ani arttığına ya da $\Delta^2 E/\Delta V$ nin eklenen madde miktarına karşı grafiğe geçirilmesiyle belirlenir. Potansiyelin hacme karşı değişimi gösteren eğri genellikle benzer bir şekil gösteriyorsa da şekli titrasyon tepkimesinin denge sabiti ve stokiyometrisine bağlı olarak değişiklik gösterir. Denge sabiti büyük olan tepkimelerde eşdeğerlik noktası, potansiyelin aniden arttığı noktada bire bir (1:1) eşdeğer olabilir. Bu şekilde davranan, çok miktarda asit/baz, çökme, redoks ve özellikle kompleksometrik titrasyonlar vardır. Potansiyometrik olarak tatmin edici bir sonuç elde etmek için elektrot tepkimelerinin tersinir olmasına gerek yoktur. Önemli olan eşdeğerlik noktası dolayında, oldukça büyük, belirlenebilir bir potansiyel değişiminin gerçekleşmesidir.

Bir hidrojen elektrotunun potansiyeli ortamdaki hidrojen iyonları aktivitesi ile yani pH ile doğrudan ilişkilidir. Hidrojen iyonlarının aktifliği (a_{H^+}) kullanarak, Nernst eşitliğinden ($E = -0,059pH$) hidrojen elektrodun e.m.k değerini bulmak mümkündür. Zayıf bir asidin kuvvetli bir bazla ya da zayıf bazın kuvvetli bir asitle titrasyonu sırasında eşdeğerlik noktası; miktarı belirlenecek maddenin tamamının eklenen titrant tarafından tüketildiği an, dönüm noktası ise indikatörün renk değiştirdiği andır. Eşdeğerlik noktası kuvvetli bir asitle kuvvetli bir bazın titrasyonu sırasında oldukça net olarak gözlemlenebilir ve eşdeğerlik noktası ortamın nötr olduğu pH ile çakışır. Zayıf bir asit kuvvetli bir bazla titre edilirken eşdeğerlik noktası ortamın nötr olduğu pH ile çakışmaz, asidin kuvveti azaldıkça eşdeğerlik noktasında yüksek

bir pH değeri karşımıza çıkar. Zayıf asidin zayıf bir bazla titrasyonu sırasında çoğunlukla doğrusal titrasyon eğrisi elde edildiğinden eşdeğerlik noktasının belirlenmesi kolay değildir. Eşdeğerlik noktasının uygun pH aralığında renk değişimi gösteren bir indikatör bulunması her zaman mümkün değildir. Düşük derişim, koyu renk ve şeffaflık gibi nedenlerden dolayı da eşdeğerlik noktasının belirlenmesinde bazı güçlüklerle karşılaşmaktadır. Bu gibi durumlarda daha büyük doğruluk oranına sahip olan ve eşdeğerlik belirlenmesinde bu tip sınırlamaları bulunmayan potansiyometrik titrasyon tercih edilir.

Hidrojen iyonu aktifliğine pH değerine ilave olarak ortamdaki asit ve ya bazın toplam derişiminin belirlenmesinde de potansiyometrik yöntemden yararlanılabilir. Bu metot titre edilmekte olan çözelti içerisine daldırılmış olan uygun bir elektrotun potansiyelini ölçmeye dayanır. Bu elektrotun potansiyeli ortamda bulunan analit derişimine bağlı olarak değişir ve indikatör elektrot olarak adlandırılır, E_{ind} . İndikatör elektrotun potansiyelindeki değişimin belirlenmesi için bir referans elektrot kullanarak oluşturulan pil sistemi aşağıdaki gibidir;

Referans elektrot | Tuz köprüsü | Analit çözeltisi | İndikatör elektrot

Bu şekilde verilen bir pilin e.m.k değeri; $E_{pil} = E_{ind} - E_{ref}$ şeklindedir ve pH metrelerde kullanılan pH elektrotları da böyle bir pil sistemidir.

Ag/AgCl | HCl (1M) | Cam membran | pH sı bilinmeyen çözelti | KCl_(doy.) | Ag/AgCl

pH metrelerde bu pil sisteminin e.m.k sı ölçülür. Cam elektrot hiç şüphe yok ki hidrojen iyonları için en önemli indikatör elektrottur. Cam elektrot, hiç şüphe yok ki hidrojen iyonları için hidrojen iyonları için en önemli indikatör elektrottur. Cam elektrot/ Doygun Kalomel elektrot sistemi kullanarak, güçlü yükseltgen veya indirgenler, proteinler ve gazlar içeren çözeltilerde, yüksek viskoziteye sahip hatta kimi durumlarda yarı katı olarak adlandırılan akışkanların pH değerlerinin belirlenmesinde hiçbir girişim etkilenmeksizin kullanılabilir. Cam elektrot içinde bazı dezavantajlar söz konusudur. Bunlar;

- Alkali hatası; pH nın 9 dan büyük olduğu koşullarda cam elektrot alkali metal iyonlarına karşı da duyarlı hale gelmektedir.
- Asit hatası; pH nın 0,5 den küçük olması halinde cam elektrot ile yapılan ölçüölerde pH değeri gerçek değerden her zaman daha büyük olarak ölçülmektedir.

- Dehidrasyon hatası; cam elektrot ile yapılan ölçümlerde sabit bir pH değeri ölçülmesini zorlaştırır. Bunun yerine belirli bir aralıkta değişen değerler gözlenir.
- Kalibrasyon hatası; pH metreyi kalibre etmek için kullanılan standart tampon çözeltilerin hatalı olması halinde yapılan tüm ölçümler hatalı olacaktır. Kullanılan standart tamponun organik içerikli olması nedeniyle zamanla tampon bileşimi değişebilir.

Deney

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Fosforik asit (H_3PO_4), sodyum hidroksit (NaOH), pH-metre, manyetik karıştırıcı, büret, pipet ve beher. (Fosforik asitin K_a değerlerini öğreniniz)

Yapılışı

0,1 M fosforik asit çözeltisinden 25 mL hazırlanır ve bir behere alınarak manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilir. Bir manyetik balık ile sürekli karıştırılan çözeltinin içerisine, pH metre elektrotu daldırılır ve sabitlenir. Çözeltinin başlangıç pH sı belirlenerek kaydedildikten sonra bir büret yardımıyla, başlangıç 1 er mL, teorik olarak hesaplanan dönüm noktasına yaklaşıldığında ise 0,1 er mL olacak şekilde 0,1 M NaOH çözeltisi eklenir. Her ilaveden sonra çözeltinin pH sı pH metreden okunarak belirlenir.

İlave edilen NaOH çözeltisinin ml cinsinden hacmine karşılık pH grafiğe geçirilerek titrasyon eğrisi oluşturulur. Zayıf bir asidin kuvvetli bir bazla titrasyon sırasında henüz eşdeğerlik noktasına gelmeden pH nın hesaplanması şu şekilde hesaplanır:

C_A zayıf asidin konjuge bazın herhangi bir andaki derişimi ve C_{HA} zayıf asidin herhangi bir andaki derişimi olmak üzere bu bağıntının kayması pK_a ya eşit olan doğrunun denklemdir.

$$pH = pK_a + \log \frac{C_A}{C_{HA}} \quad (1)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{b}{a-b} \quad (2)$$

a: eşdeğerlik noktasına kadar eklenen bazın hacmi

b: yarı eşdeğerlik noktasına kadar ilave edilen bazın hacmi

Eşitlik 2' e göre birinci eşdeğerlik noktasında logaritmik kısmı değeri sıfır olacağından bu noktada okunan pH doğrudan pK_{a1} eşit olacaktır. pK_{a2} değeri bulunurken sadece ikinci protonu nötürleştirmek için harcanan bazın hacmi (1. dönüm noktası ile 2. dönüm noktası arasında harcanan bazın hacmi) a değeri olarak alınır. Aynı şekilde 3. dönüm noktası belirlenir.(Çalışılan koşullarda 3. dönüm noktası gözlenip gözlenmediğini tartışınız)

Belirlediğiniz pK_a değerlerini teorik değerlerle karşılaştırmız.

Sorular

1. Potansiyometrik titrasyon ve potansiyometrik ölçüm nedir? Potansiyometrik titrasyonun, kimyasal bir indikatör kullanarak yapılan titrasyona göre avantajları nelerdir?
2. Referans elektrot, indikatör elektrot, pil potansiyeli ve elektrot potansiyeli nedir?

AMONYUM OKSALATIN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Teorik Bilgi

Katı haldeki çoğu kimyasal maddelerin bir sıvı içerisinde homojen olarak dağılmasına **çözünme**, oluşan karışıma ise **çözelti** adı verilir. Çözücü miktarının yanında çözünen miktarının çok az kaldığı homojen bir karışıma **seyreltik çözelti** denir. Sabit basınç ve sıcaklıkta derişimim başlangıçtakine göre oldukça yüksek olan homojen karışıma **derişik çözelti** denir. Sürekli seyreltilerek elde edilen ve çözünen derişiminin çok az olduğu karışımlara sonsuz seyreltik çözelti adı verilir. Sonsuz seyreltik çözeltiler bir ideal karışım gibi davranırlar.

Sabit basınç ve sıcaklıkta çözünen derişimi ancak sınır değere kadar sürekli yükselir ve o değerde sabit kalır. Sınır derişimdeki bir çözeltiye yeniden eklenen bir miktar katı maddenin artık çözümediği ve ikinci bir faz olarak ayrıldığı görülür. Bu durumda katı-sıvı fazları arasında dinamik denge kurulmuş olur. Dinamik denge sırasında çözünen maddenin katı fazından sıvı fazına geçme hızı ile sıvı fazdan katı faza geçme hızı aynı çözünme ve çökme hızları birbirine eşittir. Sabit basınç ve sıcaklıkta çözünen maddenin saf haldeki katısı ile dengedeki sıvı karışıma **doygun çözelti**, çözünenin bu doygun çözeltideki derişimine ise **çözünürlük** denir.

Katı sıvılar içerisinde çözünen, katı moleküllerin kristal örgüsünden kopmasını sağlayacak bir enerjiye ihtiyaç vardır. Çözüm için gerekli enerji yeterli değilse, katı maddelerin çözünmeleri gerçekleşmez.

Suda çözünen bir maddenin katyonları suya geçtiği zaman su molekülleri tarafından sarılırlar. Polar su moleküllerinin kısmi negatif yüklü oksijen katyonlara yönelirken, kısmi pozitif yüklü hidrojen anyonlara yönelerek çözünen molekölü sararlar. Çözelti içerisinde bulunan iyonların çözücü molekülleri tarafından sarılması ile serbest hale geçen H_1 enerjisi kristalden iyonları ayırmak için gerekli bulunan H_2 enerjisi büyüklüğündedir. $H_2 - H_1 = \Delta H$ enerji değişimleri farkı olan çözünme ısısı ($\Delta H_{\text{öz}}$) artı veya eksi olabilir. Çözünürlük sıcaklıkla artar ve ya azalır. Ama genellikle $H_2 > H_1$ olduğundan sıcaklığın yükselmesi ile çözünürlük de artmaktadır. Bir katını doygun çözeltisinde çözünmüş olan maddenin katı üzerinde birikme hızına tamamen eşit kabul edilir.

$$\text{Çökme Hızı} = k_1 N_1$$

$$\text{Çözünme Hızı} = k_2 N_2$$

$$N_1 = C_{\text{ç}} e^{-H_1/RT}$$

$$N_2 = C_0 e^{-H_2/RT}$$

N_1 = Çevresindeki çözücüden kurulmak için gerekli H_1 enerjisine sahip olan çözünmüş moleküllerin sayısı

$C_ç$ = Çözünen maddenin çözeltideki derişimi

N_2 =Örgü içindeki kuvvetleri yenebilmek için gerekli H_2 enerjisine sahip olan moleküllerin sayısı

C_o = Çözünen maddenin katı içerisindeki derişimi

Bu durumda;

$$\text{Çökeltme Hızı} = k_1 C_ç e^{-H_1/RT}$$

$$\text{Çözünme Hızı} = k_2 C_o e^{-H_2/RT}$$

$$C_ç = (k_1 / k_2) C_o e^{(H_1-H_2)/RT}$$

$$C_ç = \text{sabit} \times e^{-\Delta H_{çöz} / RT}$$

$$\ln C_ç = A - \Delta H_{çöz} / RT \text{ dir.} \quad A: \text{ sabit değer}$$

$$\frac{\ln C_ç}{dT} = \frac{\Delta H_{çöz}}{RT^2}$$

Bir katını çözünlüğü çoğu kez sabit basınç ve sıcaklıkla 100 g çözücüde çözünmüş maddenin maksimum kütlesi olarak adlandırabilmektedir.

Deney

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Landolt pipeti, erlen, beher, büret, termometre, tüp, amonyum oksalat, 250 mL 3 M lık H_2SO_4 , 500 mL 0,02 M $KMnO_4$

Yapılışı

0 °C' deki Çözünürlük

İyice öğütülmüş amonyum oksalat 20 mL suda doğun çözeltisi hazırlanır ve bu çözelti bir tüp içerisine aktarılır. Bu tüp su- buz banyosuna daldırılarak 30 dak. bekletilir. Bu arada çözelti sık sık karıştırılır.

Tüpü yerinden oynatmaksızın içine, asılı haldeki partiküllerin gidermek için temiz sıkı pamuk kullanılır. Bir cam bagetle pamuk tüpün dibine kadar indirilir. Böylece sıcaklık ölçülecek kadar sıvı, çözünmemiş katı partiküllerden temizlenmiş olur.

Bu çözeltilerden süre dolduktan sonra pipetle 10 mL alınıp daha önce darası alınmış erlene konur ve tartılır. Erlenin kütlesi bilindiğinden çözelti kütlesine geçilebilir. Tartımdan sonra çözelti içerisine 30 mL 3 M H₂SO₄ eklenerek 80°C' ye ısıtılır. Bu çözelti 0,02 M KMnO₄ ile hafif pembe renk gözlemlenene kadar ilave edilir.

100 °C' deki Çözünürlük

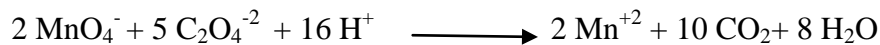
Havanda iyice toz haline getirilmiş amonyum oksalatın 20 mL suda doymuş çözeltisi hazırlanır ve bu çözelti bir tüp içerisine aktarılır. Tüpün ağzı üzerine bir termometre ve bir cam karıştırıcı bulunan bir mantar tıpa kapatılır. Bu tüp çözeltinin tamamının sıcak su bulunan bir behere girecek şekilde daldırılır. Su banyosu ısıtılırken tüpteki karışım sürekli karıştırılır.

Sıcaklık 100°C' ye yükseldikten sonra çözelti en az 10 dak. karıştırılır ve landolt pipeti ile örnek alınır. Landolt pipeti daha önceden yıkanır ve kurutulup tartımı alınmalıdır.

Landolt pipeti ile örnek alınırken, pipetin alt ucu çözeltiliye yavaş yavaş daldırılır ve diğer ucuna takılan puar yardımıyla yaklaşık 5 mL çözelti pipet içerisine çekilir (Bu işlem mümkün olduğunca hızlı şekilde yapılmaz; aksi takdirde landolt pipeti içerisinde sıcaklık daha düşük olduğundan amonyum oksalat tuzu hemen kristallenerek pipetin ucunun tıkanmasına neden olur.). Pipet tüpten alınır. Pipet yatay tutularak soğuması sağlanır. Soğuma nedeniyle tuz pipetin iç yüzeyinde kristallenmiş halde toplanır. Pipetin dışı iyice silinip ve tamamen temizlendikten sonra tartılır. Pipet bir beher içinde bulunan 40 mL 3 M H₂SO₄ içine daldırılarak; yine puar yardımıyla her seferinde 10 mL alınarak 3-4 defada tuzun landolt pipetinden başka bir behere alınması sağlanır. Asit+çözelti 100 mL lik bir balon jöjeye alınır ve tüp damıtık su ile yıkanır ve yıkama sularının hepsi aynı çözeltiliye ilave edilir. Bir pipet ile bu çözeltiliden 10 mL alınarak bir erlene aktarılır. Üstüne yaklaşık eşit hacimde 3 M H₂SO₄ ilave edilir ve 80°C' ye ısıtılır. Bu çözelti 0,02 M KMnO₄ ile hafif pembe renk gözlemlenene kadar ilave edilir.

Sonuçların Değerlendirilmesi

0°C ve 100°C'de alınan örnekler için harcanan KMnO₄ miktarları kullanarak aşağıdaki denklemde,

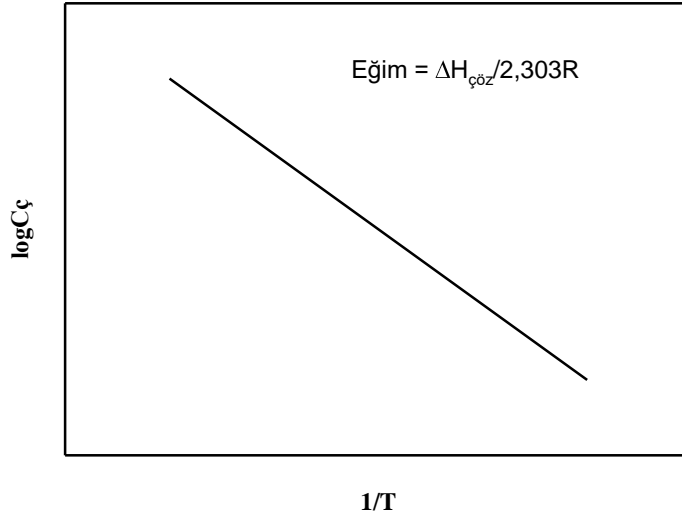


çözelti içindeki $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ın gram miktarı bulunur. Toplam çözelti kütesinden $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ kütesi çıkarılarak suyun kütesi bulunur. Daha sonra oranı ile 100g su içerisinde çözünen $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ miktarı bulunmuş olur.

Not: 100°C 'deki çözünürlük için yapılan deneyde tartılan toplam çözültiden 10mL alınarak harcanan titrant miktarı 100mL ye oranı ile uyarlanması gerekir.

0°C ve 100°C sıcaklıkların $1/T$ ne karşı 0°C ve 100°C 'deki çözünürlüklerin logaritmaları ($\log C_\ç - 1/T$) karşı grafiğe geçirilerek istenilen sıcaklıktaki çözünürlüğü grafikten okunur.

$$\log C_\ç = A - \frac{B}{T} \quad , \quad B = \frac{\Delta H_{\çöz}}{2,303R} \quad \text{buradan çözüme entalpi, } \Delta H_{\çöz} \text{ hesaplanır.}$$



Sorular

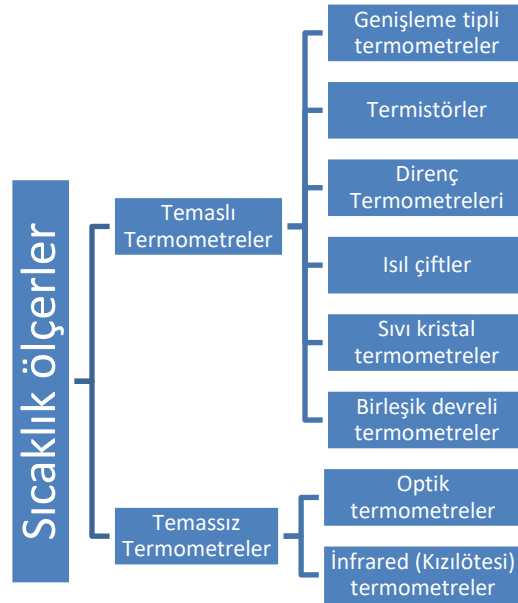
1. Çözünürlük nedir? Çözünürlüğe etki eden faktörler nelerdir?
2. Katıların çözünürlüğü çözücü moleküllerinin yapısına bağlıdır, neden?
3. Katıların çözünürlüğü artıran diğer etkenler gazların çözünürlüğünü de artırır mı neden?

ISIL ÇİFTLER VE SICAKLIK ÖLÇÜMÜ UYGULAMALARI

Teorik Bilgi

Günlük hayatta sık kullanılan ısı ve sıcaklık kavramları birbirleriyle çok yakından ilişkili olmakla beraber anlamları çok farklıdır. Isı, iki sistem arasında, birinden diğere aralarındaki sıcaklık farkı nedeniyle aktarılan enerjidir. Isı akışı sadece sıcak cisimden, soğuk cisme olur. Sıcaklık bir maddenin moleküllerinin dönme ve öteleme kinetik enerjilerinin bir ölçüsüdür. Sıcaklığı artan bir cismin moleküllerinin titreşim, dönme ve öteleme kinetik enerjisi artar.

Sıcaklık ölçümü, endüstriyel ölçümlerde önemli bir yere sahiptir ve en çok ölçülen büyüklüklerin başında gelir. Bir referans sistemine göre sıcaklık ölçen cihazlara termometre veya sıcaklık ölçer denir. Termometrede sıcaklığı değerlendirmek için kullanılan özelliğe termometrik özellik denir. Uzunluk, hacim, basınç, elektrik direnci, potansiyel fark, renk değişimi ve yüzeylerin ışıma şiddetleri termometrik özelliklerdir. Bu termometrik özellikler kullanılarak çeşitli sıcaklık ölçerler geliştirilmiştir. Sıcaklık ölçerler aşağıda gösterildiği gibi sınıflandırılabilir (Şekil 1).



Şekil 1. Sıcaklık ölçerlerin sınıflandırılması [1]

Isıl Çiftler (Thermocouple)

Çalışma prensibi: Bütün iletkenler ısıtıldıklarında içlerinde bulunan elektronlarda bir hareketlenme meydana gelir. Ancak bu hareketlenme çeşitli iletkenler arasında farklılık

gösterebilir. Bu maddenin ayırt edici özelliklerinden biridir. İletkenlerin bu farklılıklarından yararlanarak sıcaklık ölçümü yapılabilir.

Isıl çiftler, farklı iki metalin birleştirilmesiyle üretilir. İki metalin birleşim noktası ısıtıldığında, metaller arasında, metallerin cinsine bağlı olarak sıcaklıkla orantılı uçlar arasında bir termik gerilim (elektromotor kuvvet, emk) meydana gelir. Bu olaya Seebeck etkisi denir. Termik gerilim ölçüm sonuçlarından sıcaklık verileri elde edilebilir. Bu amaçla termik gerilimin sıcaklığa bağlı değişimini gösteren fonksiyonun bilinmesi gerekir. Sabit sıcaklıktaki referans koşullarda yapılan ölçümlerle kalibrasyon yapılarak bu fonksiyon belirlenir. Üretildiği metalin cinsine göre farklı ısıl çift çeşitleri vardır. Bu ısıl çiftlerin, çalışma aralıkları ve duyarlılıkları birbirine göre farklılık göstermektedir ve J, K, T, R, S, B, E, N harfleri ile kodlanmışlardır. (+) ve (-) uçlarının izolasyon renklerinin neler olduğu standartlar tarafından belirlenmiştir. En çok kullanılan ısıl çiftler ve ölçtükleri sıcaklık aralıkları Tablo 1de verilmiştir.

Tablo 1. En çok kullanılan ısıl çiftler ve sıcaklık aralıkları

Tipi	Sembol Kodu	Sıcaklık aralığı
Bakır-Konstantan	(T) Mavi/Kırmızı	-185ile+370
Kromel-Konstantan	(E) Mor/Kırmızı	0 ile 550
Demir-Konstantan	(J) Beyaz/Kırmızı	0 ile 800
Kromel-Alumel	(K) Sarı/Kırmızı	300 ile 1100
Platin-Platin/Rodyum	(R), (S) Siyah/Kırmızı	700 ile 1480

Sıcaklık ölçümünün birçok uygulama alanlarından biri maddelerin ısınma ve soğuma eğrilerinin oluşturulmasıdır. Isınma ve soğuma eğrileriyle, faz değiştirme aralıkları ve faz değişim davranışlarını belirlenebilmektedir. Bu amaçla gözlemlenecek maddenin beklenen faz değişimini içine alan sıcaklık aralığında zamana bağlı olarak sıcaklık değişimi ısıl çiftler yardımıyla ölçülebilir.

Saf bir katı ısıtıldığı zaman sıcaklığı erime noktasına erişince erimeye başlar ve erime tamamlanıncaya kadar sıcaklık değişmez. Erime tamamlandıktan sonra ısıtma işlemi sürdürülürse kaynama noktasında yine sıcaklık sabit kalırken sıvının tamamı buhar fazına geçer. Kaynama noktası denilen bu sıcaklıktan sonra sistem buhar halindedir. Isıtma işlemi süresince sıcaklığın zamanla değişimini göstermek üzere çizilen eğrilere “**ısınma eğrisi**”

denir. Aynı sistem soğutulursa doğal olarak kaynama sıcaklığında yoğunlaşma ve erime sıcaklığında katılaşma yada kristalleşme gerçekleşecektir. Soğutma işlemi süresince sıcaklığın zamanla değişimini gösteren eğrilere de “soğuma eğrisi” denir.

Deney

Kullanılan alet ve kimyasallar

Veri kaydetme cihazı (Data Logger) , Isıl çift (T tipi Thermocouple), termostatlı su banyosu, deney tüpü, saf madde (deney sırasında herhangi bir saf madde seçilecek)

Yapılışı

1. Isıl çift telinin içerisindeki iki farklı metalin ucu lehimlenerek birleştirilir. Diğer tarafı veri kaydetme cihazına bağlanarak ölçüm için bağlantı yapılır. Isıl çiftin sıcaklığı doğru ölçüp ölçmediğini kontrol etmek için sıcaklığı bilinen bir referansa göre ölçüm yapılır. Referansın ve ısıl çiftin ölçtüğü değerleri karşılaştırınız. Aralarında fark görülüyorsa nedenlerini tartışınız.
2. Faz değişim davranışı incelenecek olan saf madde deney tüpüne konur. Deney tüpü belli bir sıcaklık aralığında ısıtılan termostatlı su banyosu düzeneği içine yerleştirilir. Isıl çift deney tüpü içerisindeki saf maddeye daldırılarak zamana karşı alınan sıcaklık değerleri veri kaydetme cihazında kaydedilir. Kaydedilen veriler bilgisayar yazılımıyla bilgisayar ortamına taşınır. Sıcaklık- zaman grafiği çizerek, ölçüm alınan saf maddenin faz değişim davranışını ve faz değişim sıcaklığını belirleyiniz. Sonuçları tartışınız.

Sorular

1. Sıcaklık ve ısı nedir? Aralarındaki fark nedir?
2. Sıcaklık ölçümü için hangi cihazlar kullanılır?
3. Seebeck etkisi nedir?
4. Neden termometre yerine ısıl çift kullanırız?

SU BUHARI DESTİLASYONU İLE MOLEKÜL AĞIRLIĞI TAYİNİ

Teorik Bilgi

Su buharı destilasyonu suda çözünmeyen ya da kısmen çözünen maddelerin saflaştırılmasında ya da ayrıştırılmasında kullanılan bir tekniktir. Böyle maddelerin sulu karışımlarının destilasyonu, ya da bu türden maddeleri içeren karışımlardan su buharı geçirilmesi ile uygulanan su buharı destilasyonu, birbirinde çözünmeyen sıvı çiftlerinin destilasyonuna da örnek oluşturur. Bu destilasyonda sıvı çiftini oluşturan bileşenlerden biri sudur. Su buharı destilasyonunun pratik avantajı karışımın, kaynama noktası düşük bileşenin kaynama noktasından daha düşük bir sıcaklıkta ayrılabilmesidir. Sonuç olarak, kaynama noktası yüksek olan bir madde, vakum uygulanmaksızın normal kaynama noktasının çok altında destillenebilir.

Birbirlerinde hiç çözünmeyen doymuş sıvıların buharları “Dalton’un Kısmi Basınçlar Kanunu”na uyarlar. Bu kanun şu şekilde tanımlanır: Birbirleri ile tepkime vermeyen iki ya da daha fazla gaz veya buhar sabit bir sıcaklıkta karıştırıldıkları zaman, her bir bileşen tek başına bulunduğu kadar bir basınç gösterir ve sistemin basıncı bu basınçlar toplamına eşittir. Dalton’un Kısmi Basınçlar Kanunu matematiksel olarak aşağıdaki gibi gösterilir:

$$P = P_1 + P_2 + \dots + P_n$$

Burada P sistemin toplam basıncını, P_1, P_2, \dots, P_n ise sistemdeki her bir bileşenin kısmi basıncını yani saf haldeki buhar basıncını belirtir.

Buna göre iki bileşenli bir çözeltinin toplam buhar basıncı şöyle yazılabilir;

$$P_T = P_A + P_B$$

Raoult yasasına göre; birbiriyle karışan sıvılardan oluşmuş ideal bir çözeltide bileşenlerin buhar basınçları ile sıvı fazdaki mol kesirleri (X) arasında:

$$P_A = X_A \cdot P_A^0 \quad ; \quad P_B = X_B \cdot P_B^0 \quad (X_A + X_B = 1) \quad \text{bağıntıları vardır.}$$

P_A^0 ve P_B^0 burada A ve B sıvılarının saf haldeki buhar basınçlarını göstermektedir.

İdeal çözeltileri buhar fazındaki bileşenlerin mol kesirleri (y) ile toplam basınç arasında ise Dalton’un kısmi basınçlar yasası geçerlidir:

$$P_A = y_A \cdot P_A^0 \quad ; \quad P_B = y_B \cdot P_B^0 \quad (y_A + y_B = 1)$$

Su ve suyla karışmayan bir sistemi inceleyelim. Saf su ve A bileşenlerinin aynı sıcaklıktaki buhar basınçları P_{su}^0 ve P_A^0 olsun ve bunların sıvı fazındaki mol kesirlerini X_{su} ve X_A ile gösterelim. Raoult yasasına göre;

$$P_A = X_A \cdot P_A^0 \quad \text{ve} \quad P_{su} = X_{su} \cdot P_{su}^0 \quad \text{bağıntıları yazılır.}$$

Sıvılar birbirleriyle karışmadıkları için $X_{su}=1$ ve $X_A=1$ ’dir.

Buradan bağıntılar,

$$P_{su} = P_{su}^0 \quad \text{ve} \quad P_A = P_A^0 \quad \text{olur.}$$

Karışımın belli sıcaklıktaki toplam buhar basıncı için, kısmi basınçlar yerine saf haldeki buhar basınçları alınabilir.

$$P_T = P_{su}^0 + P_A^0$$

Aynı şekilde Dalton Kanunundan yararlanarak kısmi buhar basınçları yerine sıvıların saf haldeki buhar basınçları P^0 alınırsa,

$$P_{su} = y_{su} \cdot P_T \quad \rightarrow \quad P_{su}^0 = y_{su} \cdot P_T$$

$$P_A = y_A \cdot P_T \quad \rightarrow \quad P_A^0 = y_A \cdot P_T \quad \text{yazılabilir.}$$

Burada; $y = n/n_T$ ve $n = m/M$ değerleri eşitliklerde yerine yazılarak oranlandırıldığında;

$$\frac{P_{su}^0}{P_A^0} = \frac{m_{su}}{m_A} \times \frac{M_A}{M_{su}} \quad \text{yada} \quad M_A = \frac{P_{su}^0 \times m_{su} \times M_A}{P_A^0 \times m_{su}}$$

m=bileşenlerin gram olarak kütlelerini,

M=bileşenlerin mol kütlelerini göstermektedir.

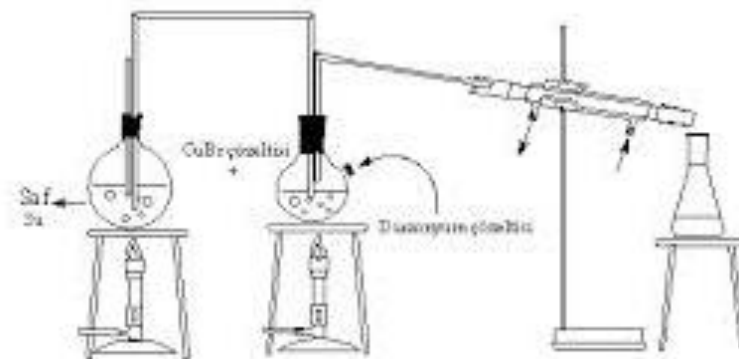
Bu sistem, toplam buhar basıncı, atmosfer basıncına eşit olduğunda kaynar ve serbestçe destillenebilir. Karışımın kaynama noktası, her iki bileşenin saf haldeki kaynama noktasından düşüktür.iki sıvı faz var olduğu süre boyunca, toplam buhar basıncı, bileşenlerin bağıl miktarından bağımsız olduğu için, karışımın kaynama noktası sabit kalır.

Deney

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Su buharı destilasyon düzeneği, termometre, Ksilen, 3 adet 100ml'lik erlen, ayırma hunisi.

Yapılışı



Su buharı destilasyonu şekilde görülen bir düzenek kurularak yapılır. İçine kaynama taşı konulmuş birinci 500 ml'lik balona yarısına kadar su konur. İçine kaynama taşı konulmuş ikinci 500 ml'lik balona 50 ml su ve su ile karışmayan bir organik sıvı olan 150 ml ksilen konulur ve birinci balon ile şekilde görüldüğü gibi birleştirilir. Termometre ikinci balonun soğutucuya bağlanan çıkışının tam ağzına gelecek şekilde yerleştirilir. Şekilde görüldüğü gibi 100 ml hacminde 3 erlen yıkanıp kurutularak tartımları alınır. Soğutucuya ters akım kuralına göre su verilir.

Tüm hazırlıkları bittikten sonra her iki balon ısıtılır. Kaynama başladığında, ikinci balondaki buharlaştırma yalnızca birinci balondan gelen su buharı ile yapılır. Bunun için ikinci balon altındaki bunzen beki söndürülür. İkinci balondan soğutucuya gelen su ve ksilen buharlarının karışımı yoğunlaşarak tartımı alınmış erlene damlamaya başlar. Damlama sırasında termometreden sürekli olarak sıcaklık okunur. Okunan sıcaklıkların aritmetik ortalaması şişeye doldurulan destilatın t geçiş sıcaklığı olarak alınır. Birinci şişenin yarıdan fazlası dolduğunda alınıp ağzı kapakla kapatılır. Destilasyon süresince diğer erlenler de benzer şekilde yarıdan biraz fazlasına kadar doldurulur. Bu doldurmalar sırasında da değişen sıcaklıklar sürekli olarak ölçülerek geçiş sıcaklıkları belirlenir. Dolu şişeler sırasıyla tartılarak kütleleri bulunur erlenlerin kütlesi bilindiğinden böylece destilatların kütleleri bulunur. Tartımı alınmış bu destilat, bir ayırma hunisine boşaltılıp altta kalan su fazı yine eski erlene konur. Ksilen fazı ise ksilen artıkları şişesinde toplanır. Böylece her iki faz birbirinden ayrılmış olur. İçlerinde yalnızca su fazı bulunan şişeler tartılarak kütleleri ve bu değerlerden değerler yardımıyla da su fazlarının kütleleri bulunur. Ksilen fazlarının kütleleri ise toplam kütleden suyun kütlesi çıkarılarak hesaplanabilir. Geçiş sıcaklıklarındaki suyun Ps buhar basıncı tablodan okunur. Kaynama basıncı P barometreden okunarak, Dalton yasasına göre yazılabilen;

$$P = P_x + P_s \quad \text{ise} \quad P_x = P - P_s$$

şeklindeki basınç denkliğinden ksilenin P_x buhar basıncı hesaplanır. Sıvı fazda heterojen karışan su ve ksilen, buhar fazında homojen olarak karışmaktadır. Yoğunlaştığında şişelerdeki destilatları veren buhar fazındaki su ve ksilen bileşenleri için Dalton'un kısmi basınçlar yasası ayrı ayrı yazılıp, taraf tarafa oranlanırsa, molekül ağırlıkları, kütleleri ve kısmi basınçları birbirine bağlayan;

$$P_s / P_x = m_s M_x / m_x M_s$$

eşitliği elde edilir. Suyun moleköl ağırlığı 18 alınarak ve diğer ölçülen büyüklükler yerine konarak bu formülden M_x ile gösterilen ksilenen moleköl ağırlığı hesaplanır. Bulunan değerlerin aritmetik ortalaması alınarak M belirlenir. Ksilen yerine benzen vs. de kullanılabilir.

Sorular

1. Buharlaşma her sıcaklıkta olur mu?
2. Sıvının denge hali nedir? Buharlaşan bir sıvı kapalı bir kaba konulduğunda gerçekleşen durumları açıklayınız.
3. İdeal çözelti, kritik sıcaklık, kaynama noktası terimlerini açıklayınız.
4. Raoult yasasından artı ve eksi sapma ne demektir? Örneklerle açıklayınız.

VİSKOZİTENİN ÖLÇÜLMESİ VE SICAKLIKLA DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Teorik Bilgi

Akışkan adı verilen gaz ve sıvıların akmaya karşı gösterdikleri dirence ‘‘viskozite’’ denir. Bir akışkanın viskozitesi, akışkan üzerine uygulanan kaydırma kuvvetinin karşılaştığı sürtünme direncinin bir ölçüsüdür. Örneğin, dik bir borudan bir sıvı aşağıya doğru aktarılırsa akış hızı borunun her tarafında aynı değildir. Boruya bitişik ilk katman hemen hemen hareketsizdir. Buna yakın ikinci bir katman küçük bir hızla aşağı doğru akarken ona bitişik tasarlanan üçüncü katman daha hızlı hareket eder ve bu sıvının sonsuz ince küçük katmanlar gibi boru içinde aktığı kabul edilirse, borunun kenarına dik x doğrultusundan ortasına doğru gidildikçe akış hızı du/dx kadar artar. du/dx e akış düşüşü veya hız düşüşü de denir. Birbirine değmekte olan bu katmanlar birbirine karşı çeşitli hızlarla hareket ederken değme yüzeylerinde oluşan iç sürtünme kuvveti dolayısıyla birbirinin hareket hızını değiştirirler.

Newton’un viskoz akış(diğer adıyla laminer ve tabakalı akış) kanununa göre, sıvı içerisinde iki komşu katmanın birbirine göre hareketine direnç gösteren F sürtünme kuvveti, katmanlar arasındaki değme yüzeyinin büyüklüğü, A ve tabakalar arasındaki hız düşüşü du/dx ile orantılıdır. Bu sözel anlatımın matematiksel ifadesi aşağıdaki şekildedir.

$$F = \eta A du/dx$$

F sürtünme kuvveti değişebilir ama orantı katsayısı olan η , akan sıvının özelliğine bağlı değişmeyen bir katsayıdır ve ‘‘viskozite katsayısı’’ veya basit şekilde viskozite olarak bilinir.

$$\eta = \text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{ (MKS)}$$

$$\eta = \text{dyn} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2} = 1 \text{ P (CGS)} \text{ Viskozite birimi olarak Poise (P) kullanılır.}$$

Bazı maddelerin 25 °C’de ve 1 atm basınçta η değerleri

MADDE	C ₆ H ₆	H ₂ O	H ₂ SO ₄	Zeytinyağı	Gliserin	O ₂
η (cP)	0,60	0,89	19,00	80,00	954,00	0,021

Viskozite katsayısı azaldıkça viskozite artar, akışkanlık azalır.

Viskozite katsayısı arttıkça viskozite azalır, akışkanlık artar.

Çok yüksek hızlı olmayan akışlara **laminar akış** denir. Newton yasasına uyar.

Çok hızlı olan akışlara **türbilant akış** denir ve Newton yasasına uymaz.

Viskozite ölçmek için kullanılan araçlara viskozimetre, viskozite ölçme yöntemine viskozimetri denir.

Viskozite ölçümü için birbirinden farklı birkaç yöntem vardır. Bunlardan bazıları;

1. **Düşen Küre Metodu:** Bir kürenin bir sıvı içindeki düşme hızı ölçülerek viskozite belirlenebilir.
2. **Döner Silindir Metodu:** Döner silindir viskozimetresinde, dış silindirde sıvının dönmesi sağlanır; bu, içteki silindire bağlı olan tele bir tork (burkulma) kuvveti uygulanmasına yol açar. Alet, viskozitesi bilinen sıvılarla kalibre edilir, böylece tork'tan viskozite hesaplanır.
3. **Kapiler Akış Metodu:** Viskozite ölçümleri genellikle akışkanın dairesel kesit bir boru içerisinden akıtılıp akma hızının ölçülmesi ile yapılır. Bu hız verisi elde edildikten sonra borunun boyutları ve etkileyen basınçtan Poiseuille tarafından geliştirilen teoriye dayanarak viskozite hesaplanır. Deneyde de bu yöntem uygulanacaktır.

Yarıçapı r olan bir kılcal borudan t zamanında ve sabit P basıncı altında akan bir sıvının hacmi Poiseuille eşitliğine göre,

$$V = \frac{P\pi r^4 t}{8\eta l} \quad \text{veya} \quad \eta = \frac{P\pi r^4 t}{8Vl} \quad \text{'dır.}$$

burada t , uygulanan P basıncında r yarıçaplı ve l uzunluklu bir kapiler boru içerisinde sıvının V hacminin akması için gerekli zamanı göstermektedir. Bir sıvının viskozitesini bulabilmenin diğer bir yolu da, yoğunluğu ρ olan bir sıvıyı viskozitemrenin kapilerinden aşağı iten P basıncı,

$$P = l\rho g \quad \text{olarak bilinir.}$$

Böylece eşitlik,

$$\eta = \frac{l\rho g\pi r^4 t}{8Vl} = \frac{\pi r^4 g}{8V} \rho t$$

$$\eta = k\rho t \quad \text{elde edilir.}$$

Burada k sabit olup kullanılan cihaz değişmedikçe değişmez. Mutlak viskozitesi η_1 olan birinci sıvı ve η_2 olan ikinci sıvı için son denklemde yazılan iki tarafın eşitliğin oranlanmasıyla, ikinci sıvının birinci sıvıya göre bağlı viskozitesi için,

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2} \quad \text{eşitliğine geçilebilir.}$$

Sıvıların Viskozitesi Üzerine Sıcaklık ve Basınç Etkisi

Çoğu sıvıların viskozitesi, artan sıcaklıkla azalır. Boşluk(hole) teorisine göre, bir sıvı içerisinde boşluklar bulunmaktadır ve moleküller sürekli boşluklara hareket ederler. Bu olay akışa izin verir, fakat bir molekülün bir boşluğa taşınması bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyulduğundan enerji gerektirir. Yüksek sıcaklıklarda, aktivasyon enerjisi daha kolay temin edilebildiğinden, sıcaklık yükseldikçe sıvı daha kolay akar. Viskozitenin sıcaklıkla değişimi, aşağıdaki ifadeye oldukça iyi uyar;

$$\eta = A \exp(Ea/RT)$$

Burada Ea viskoz akışa ait aktivasyon enerjisidir. Bir sıvının akıcılığı da kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi sıcaklıkla üstel bir şekilde değiştiğinden, viskozite ölçümlerinde sıcaklık kontrolüne önem verilmektedir. Diğer yandan, artan basınçla bir sıvının viskozitesi azalır, çünkü basıncın artırılması sıvı içerisindeki boşluk sayısını azaltır ve bunun sonucu moleküllerin hareketi zorlaşır.

Oswald Viskozimetresi ile Viskozite Ölçümü

Yarıçapı r olan kılcal bir borudan t zamanında ve sabit P basıncı altında akan bir sıvının hacmi Poiseuille eşitliğine göre aşağıdaki gibidir;

$$V = \frac{\pi \cdot p \cdot t \cdot r^4}{8 \cdot l \cdot \eta} \quad \text{bu eşitlikten } \eta \text{ çekersek} \quad \eta = \frac{\pi \cdot p \cdot t \cdot r^4}{8 \cdot V \cdot l} \quad \text{olur.}$$

İki farklı sıvı için kılcal borunun uzunluğu, yarıçapı ve akan sıvı hacmi sabit olduğuna göre, bu sabitleri k ile gösterirsek $\eta = k \cdot p \cdot t$ olarak yazabiliriz.

Viskozimetrede yoğunluğu d olan sıvıyı kapilerden aşağıya iten p basıncı $p = h \cdot d \cdot g$ olur.

Burada h ve g her bir sıvı içinde sabit olduğuna göre $\eta = k \cdot p \cdot t$ eşitliğinde

$p = h \cdot d \cdot g$ yi yerine yazıp eşitliği düzenlersek iki sıvı arasındaki viskozite katsayısı oranı olan aşağıdaki eşitliği elde ederiz.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2}$$

Sıvılardan biri referans sıvısı olarak alınır. Deneme sıcaklığındaki yoğunluklar çizelgelerden bulunur.

Sıvıların viskozitesi ile sıcaklık arasında $\eta = A \cdot e^{Ea/RT}$ bağıntısı vardır.

Her iki tarafın logaritmasını alırsak; $\log \eta = \frac{E_a}{2,303 RT} + \log A$ eşitliğini elde ederiz.

$\log \eta$ ile $1/T$ arasında çizilen grafiğin eğimi ile E_a değeri hesap edilir. Bulunan E değeri $\eta = A \cdot e^{E_a/RT}$ eşitliğinde yerine konulara viskozite katsayısı bulunur.

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{d_1 \cdot t_1}{d_2 \cdot t_2} \quad \text{Eşitliğinde viskozite katsayısı bilinmeyen } \eta_2 \text{ yi çekersek}$$

$$\eta_2 = \frac{\eta_1 d_2 \cdot t_2}{d_1 \cdot t_1} \quad \text{eşitliğini buluruz.}$$

Burada yoğunluk ve akış süreleri farklı sıcaklıklarda ölçülerek yerine yazılır ve viskozite değeri hesaplanır.

$$\eta = A \cdot e^{E_a/RT} \quad \text{bağıntısında } A \text{ değerini çekersek} \quad A = \frac{e^{E_a/RT}}{\eta} \quad \text{eşitliğini elde ederiz.}$$

Deney

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Oswald viskozimetresi, kronometre, 10ml'lik pipet, su banyosu, puar, saf su ve benzen.

Yapılışı

Viskozimetre yıkama asidiyle temizlenip saf su ile yıkanarak kurutulmalıdır. 25°C 'deki su banyosuna yerleştirilir. Viskozimetreye 10ml saf su konulur ve 25°C 'de termal dengeye gelene dek bekletilir. Puar yardımıyla su kapilerden a çizgisine gelecek şekilde çekilir. Sıvı kapilerden akmaya bırakılır bu esnada kronometre çalıştırılarak b çizgisine gelince kronometre durdurulur. Böylece a ve b çizgileri arasında sıvının akma süresi belirlenir. Bu işlemler 35°C ve 45°C 'de tekrar edilir. Aynı işlem benzen içinde yapılır.

	25°C	35°C	45°C
η (cP)	0,8904	0,7194	0,5960
$\rho_{\text{su}}(\text{gml}^{-1})$	0,9970479	0,9940349	0,9903162
$\rho_{\text{benzen}}(\text{gml}^{-1})$	0,879	0,857	0,855

Deneylerde bulunan akma zamanları ve yukarıda verilen literatür değerleri kullanılarak eşitlik yardımıyla benzenin üç farklı sıcaklıklardaki viskozite değerleri bulunur. $1/T'$ ye karşı $\log \eta$ değerleri grafiğe geçirilerek doğrunun eğiminden E_a değeri hesaplanır.

$\ln \eta = \ln A + E_a/RT$ eşitliğinden yararlanılarak su ve benzen için viskoz akışına ait E_a değeri hesaplanarak deney sonucuyla kıyaslanır. Aynı bağıntıdan A değeri çekilir, ölçümler göz önünde bulundurularak üç farklı sıcaklıkta su ve benzen için değerleri yerine koyarak A değerini elde ederiz.

Sorular

1. Viskozite nedir?
2. Viskozitenin sıcaklık ve basınçla değişimi nasıldır?
3. Sıvılarda ve gazlarda viskozite nasıl değişir?
4. E_a değerinin büyük ya da küçük olması ne anlama gelir?
5. Poiseville eşitliğini türetiniz.
6. Termal denge nedir?
7. Bir ostwald viskozimetresinden 20°C 'de n-butil alkol ve suyun akma süreleri sırasıyla 464,4s ve 128,4s olarak ölçülmüştür. Her iki sıvının aynı sıcaklıktaki yoğunlukla sırasıyla 0,80961 ve 0,99820g cm^{-3} dur. Verilen sıcaklıklarda suyun viskozitesi $1,005 \times 10^{-2}$ p olduğu bilindiğine göre n-butil alkolün aynı sıcaklıktaki viskozitesini hesaplayınız.

KATALİZÖRLER

Teorik Bilgi

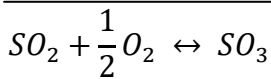
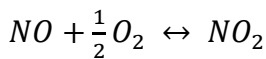
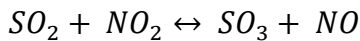
Bir reaksiyonun aktivasyon enerjisi yüksekse, normal sıcaklıklarda moleküler çarpışmaların sadece küçük bir bölümü reaksiyon ile sonuçlanır. Tepkime hızını arttıran ancak net kimyasal değişime uğramayan maddelere **katalizör**, olaya da **kataliz** denir. Katalizörler her zaman reaksiyon hızını arttırmaz. Reaksiyon hızını azaltan katalizörler de vardır. Bu tip katalizörlere **inhibitör** denir. Genel olarak tepkimeyi hızlandıran katalizörlere **pozitif katalizörler**, azaltanlara ise **negatif katalizörler** denir. Bir reaksiyon kendi ürünleri tarafından katalizleniyorsa bu olaya **otokataliz**, ürüne de **otokatalizör** denir. Bu durumda ürünler oluştuğunda reaksiyon hızı artar.

Bazı tepkimelerin denge sabitleri oldukça büyük olduğu halde hızları çok yavaştır ve bunların katalizörlerle hızlandırılmaları gerekir. Katalizörle etkileşmeye giren girdi molekülleri, duruma göre, fiziksel ya da kimyasal olarak katalizör yüzeyinde adsorplanır ya da elektronik yapı bakımından bir değişime uğrar. Katalizör hız belirleyici (yavaş) basamağı, daha az enerji gerektiren başka bir mekanizma üzerinden gerçekleştirerek reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürür ve böylece aynı sıcaklıkta daha yüksek bir reaksiyon hızı elde edilir. Katalizörler çok etkin olabilirler ve genellikle çok az miktardaki katalizör, bir tepkimeyi hızlandırmaya yeter. Katalizlenme reaksiyonu tek fazda oluşuyorsa "*Homojen Kataliz*", birden çok fazda oluşuyorsa "*Heterojen Kataliz*" adını alır.

Homojen Kataliz

Eğer katalizlenmiş reaksiyon tek bir fazda oluşuyorsa bu tip olaylara **homojen kataliz** denir. Homojen kataliz reaksiyona katılan maddelerden biriymiş gibi dikkate alınır. Reaksiyon kademeli bir şekilde gerçekleştiğinden sonuncu kademe katalizör yeniden meydana gelir.

Homojen bir sistemde SO₂ ile O₂ arasında yürüyen bir reaksiyona NO₂ katalizörü konulursa homojen kataliz;



şeklinde yürür. NO₂ katalizörü reaksiyona katılmış fakat hiç bir değişikliğe uğramadan dışarı çıkmıştır.

Tüm biyolojik reaksiyonlar, enzimler, hormonlar ve vitaminler katalizörlüğünde yürür. Biyolojik katalizörler olan enzimler çok spesifiktirler ve kontrol ettikleri reaksiyon üzerinde büyük etkiye sahip olabilirler. Sakkarozun asit hidrolizi için aktivasyon enerjisi 107 kJ/mol'dür. Fakat sakkaroz enzimi bunu 36 kJ/mol'e düşürür ve bu düşüş vücut sıcaklığında reaksiyonun 10^{12} kat hızlanmasına karşılık gelmektedir.

Heterojen Kataliz

Tepkime bileşenleri ile katalizörler iki ayrı faz oluşturuyorsa ve tepkime, iki ayrı fazın faz sınırlarında yürüyorsa buna da **heterojen kataliz** denir. Homojen katalizörler gibi heterojen katalizörler de aktivasyon enerjisini büyük ölçüde azaltarak tepkime hızının yükselmesine yol açmaktadır. Katalizörler seçicilik özelliğine sahiptir ve herhangi bir tepkimeyi hızlandıran katalizör, başka bir tepkimede etkili olmayabilir.

Çoğu endüstriyel kimyasal tepkimeler sistemde ikinci bir faz olarak bulunan katılar yanında yürütülmektedir. Katı yüzeylerdeki kimyasal reaksiyonlar, tek fazdaki kütleli reaksiyonlardan çok farklıdır. Son yıllarda mikroporöz yapıdaki aluminosilikatların, yani zeolitlerin bulunması ile katı yüzey kavramı çok gelişmiştir. Bu katılarda yüzey, katının çok iç bölgelerine doğru etkili bir şekilde uzanır. Günümüzde petrokimyasal endüstride en çok kullanılan katalizörler zeolitlerdir.

Katalitik gaz tepkimelerin hemen hepsi katı katalizörler yüzeyinde gerçekleştirilen heterojen türüdür. Sanayideki üretim işlemlerin %90' ı heterojen katalitik karakterdedir. Geçiş elementlerinin metal ve metal oksitleri uygun oksidasyon katalizörlerdir. Heterojen katalitik gaz tepkimeleri, girdilerden en az birinin katı katalizör yüzeyi üzerinde adsorplanması üzerinden yürür. Bir katı katalizörün yüzeyi üzerindeki her nokta katalitik olarak etkin değildir. **Aktif merkez** diye adlandırılan noktaların katalitik etkinlikte rol oynadıkları kabul edilmektedir.

Deneyler

Homojen Katalizör

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

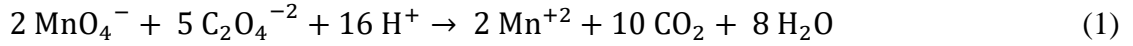
1L 0,1 N KMnO_4 , 500 ml 3M H_2SO_4 , 100ml 0,1 N $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 10ml %10' luk MnSO_4 (KMnO_4 'ün nasıl ayarlanacağını öğreniniz.)

Erlen, büret, balonjoje, termometre, kronometre.

Yapılışı

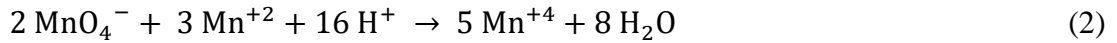
a) Katalizörsüz Deney

50ml 0,1 N KMnO₄ çözeltisine 25ml 3 M H₂SO₄ çözeltisinden eklenir. Üzerine 50ml 0,1 N H₂C₂O₄ çözeltisi eklenerek kronometreyle zaman sayımına başlanır. Rengin kaybolma süresi belirlenir.



b) Katalizörlü Deney

Yukarıdaki deney, aynı ölçülerle yürütülürken, okzalik asit eklenmesinden önce ortama katalizör olarak birkaç damla %10' luk MnSO₄ çözeltisi konur. Yine rengin kaybolma süresi belirlenir.



Heterojen Katalizör

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

1 L 0,1 N KMnO₄, 500 ml 3M H₂SO₄, 0,6 M H₂O₂, borat tamponu.

Erlen, büret, balonjoje, termometre, kronometre.

Borat tamponu: 12,4 g borik asit 100ml 1N NaOH içinde çözülerek, suyla 1L' ye tamamlanır (pH: 9,23)

0,6 M H₂O₂: %30' luk (d:1,1 g/ml) hidrojen peroksit çözeltisinden 1 hacim alınıp 15 hacim su eklenir.

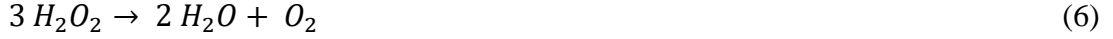
Yapılışı

300ml' lik bir erlene 150ml su, 50ml borat tamponu ve 10ml 0,6M H₂O₂ çözeltisi konur. Üzerine 3ml 0,1N KMnO₄ çözeltisi eklenerek kronometre ile zaman sayımına başlanır. Belirli zaman aralıklarında (3., 5., 10., 20. Ve 30. Dakikalarda) pipetle 10' ar ml örnekler ekilerek içerisinde 25ml 3M H₂SO₄ bulunan erlene boşaltılır ve çözelti yaklaşık 80 °C' ye ısıtılarak 0,1N KMnO₄ çözeltisiyle titre edilir.

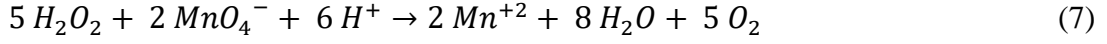
Borat tamponunun sağladığı sabit pH' lı bazik ortamda:



tepkimesiyle oluşan sol halindeki koloitsel MnO₂ katalizörü:



tepkimesine göre hidrojen peroksidin parçalanmasını hızlandırır. Ortamda paralanmadan kalan H₂O₂, sülfürik asitli ortamda:



denkleme göre titre edilir.

Sonuçların Değerlendirilmesi

H₂O₂' nin MnO₂ katalizörü yüzeyinde zayıfça adsorplandığı düşüncesiyle, kataliz olayının 1. Mertebeden yürüdüğü sonucuna varılır ve deney verileri hidrojen peroksit cinsinden 1. Mertebede göre değerlendirilir.

Belirli zamanlarda alınan 10' ar ml' lik örnekler için harcanan KMnO₄ miktarı kullanılarak (7) denkleme göre H₂O₂derişimleri bulunur. 1. Mertebeden reaksiyonlarınln C-t grafikleri çizildiğinde bir doğru elde edilmelidir. Bu doğrunun eğimi reaksiyon hız sabitine eşittir.

$$\ln C = \ln C_0 - k. t$$

$$y = b + m. x$$

Herhangi bir andaki hız ise o andaki derişim ile k hız sabitinin çarpımıyla bulunur.

$$V_t = -\frac{dC}{dt} = k. C$$

ASETİK ASİTİN AKTİF KARBON ÜZERİNE ADSORPSİYONU

Teorik Bilgi

Katı veya sıvıların içindeki iyon veya moleküller her yönden çekildikleri için bu çekim kuvvetleri dengededir. Oysa yüzeyde, moleküllerin çekim kuvvetleri dengesizdir. Bunun sonucu olarak katı veya sıvı yüzeylerine değmekte olan gazlar veya çözülmüş maddeler bu yüzeyler tarafından tutulur. Bu olaya **adsorpsiyon** denir. Tutunan türlerin yüzeyden ayrılmasına ise **desorpsiyon** denir. Adsorplayan maddeye **adsorban** ya da **adsorplayıcı madde**, yüzeyde tutunan maddeye ise **adsorplanan** adı verilir.

Adsorpsiyon ile absorpsiyonu karıştırmamak gerekir. Absorpsiyonda adsorplanan madde, adsorplayıcı maddenin içine doğru yayılır, adsorpsiyonda ise yüzeyde tutunma söz konusudur.

Katılar Tarafından Gazların Adsorpsiyonu

Bütün katılar az çok bütün gazları adsorplar. En iyi adsorbanlar geniş gözenekli yüzeye sahip olan maddelerdir. Örneğin; toz halinde platin, çeşitli kökenli kömür tozları, silis jeli. Düz yüzeylerde de adsorpsiyon daha azdır.

Katılar tarafından gazların adsorpsiyonunda aynı bir adsorban tarafından, bazı gazlar az veya çok adsorplanır ve adsorpsiyon çok hızlı gerçekleşir. Adsorbanın doymuşluğa yaklaşması oranında hız azalır. Adsorpsiyon, adsorbanın yüzey alanına ve kimyasal yapısına bağlıdır. Gözenekli ve tanecikli yüzeylerin adsorplayıcı özellikleri çok fazladır. Adsorbanın birim kütlesi ve hacmi tarafından adsorplanan gaz miktarı, gazın konsantrasyonu ve kısmi basıncı ile orantılıdır, ancak adsorban doyduğunda gazın basıncının artırılmasının bir etkisi yoktur.

Gazların katılar tarafından adsorplanmasının incelenmesi sonucunda, iki tip adsorpsiyon varlığı saptanmıştır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon.

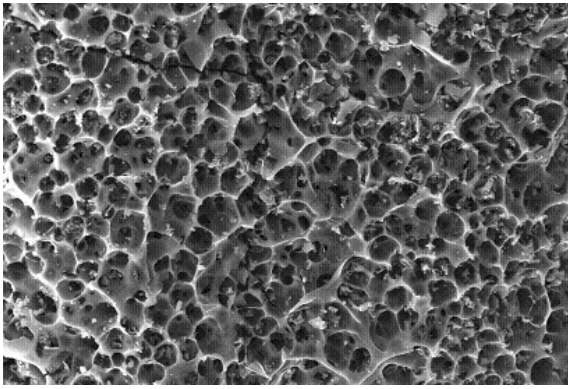
Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olmak üzere ikiye ayrılır. Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim zayıf bağlar ve çekim kuvvetleri sonucu meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda etkili olan kuvvet Van Der Waals kuvvetleridir. Kimyasal adsorpsiyon ise adsorban ile adsorplanan arasında kimyasal reaksiyon ve elektron alış verişi olması sonucunda meydana gelir. Fiziksel adsorpsiyonda bağ kuvvetleri moleküller arasında olurken kimyasal adsorpsiyonda moleküller içindedir. Fiziksel adsorpsiyonun kimyasal adsorpsiyonakarı en

büyük üstünlüğü tersinir olmasıdır. Yani fiziksel adsorbanrejenere edilip yeniden kullanılabilirken kimyasal adsorbanrejenere edilebilirliği etkileşimde olduğu adsorplanan maddeye göre değişir.

Fiziksel adsorpsiyonda etkileşim hızlı gerçekleşirken kimyasal adsorpsiyonda etkileşim hızısıcaklığa bağlı olarak değişir. Adsorpsiyonda, adsorbanın özellikleri, yüzey etkileşimleri, adsorblanan madde ve çözücünün özellikleri ile sistemin özellikleri önemli etkenlerdir. Aktif karbon, kitosin, zeolitler, killer, bazı endüstriyel ve tarımsal atıklar adsorban olarak kullanabilen materyallerdir. Bunların arasında aktif karbon en çok kullanılanıdır.

Aktif karbon, gözenekli yüzeye sahip, tabakalı yapıda ve insan sağlığı için zararsız bir maddedir (Şekil 1).



Şekil 1 Aktif Karbonun Yüzey Yapısı.

Ahşap, talaş, meyve çekirdekleri, hindistan cevizi kabuğu, kömür ve linyit aktif karbon üretiminde kullanılan maddelerdir. Aktif karbonun gözeneklerinin alanı yüzey alanın kat ve kat fazlasıdır ve adsorpsiyon işleminin büyük bir çoğunluğu bu gözeneklerde gerçekleşmektedir. Aktif karbon toz veya granül şeklinde ticari olarak satılmaktadır.

Adsorpsiyon işlemi sırasında sistem dengeye geldiği anda, adsorban maddenin birim kütlesinin adsorpladığı madde miktarı, sıcaklık, derişim, basınç veya denge basıncının bir fonksiyonudur. Sıcaklığın sabit tutulduğu durumlarda bu fonksiyon aşağıdaki denkleme eşittir;

$$X = \frac{x}{m} \quad (1)$$

Burada;

x: adsorplanan maddenin kütlesi

m: adsorbanın kütlesi

X: kütle oranı (birim adsorban kütlesi başına düşen adsorplanan maddenin kütlesi)

Bu fonksiyon sayesinde elde edilen eğrilere **adsorpsiyon izotermi** adı verilir. Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya **adsorpsiyon izotermi** denir. Bu izotermilerin önerilen

bazı matematiksel modeller vardır. Bunlardan bazıları Freundlich, Langmuir, Sylgin-Frumkin, Hill, Temkin ve BET (Brunauer, Emmett, Teller) izotermeleridir. Freundlich ve Langmuir izotermeleri diğer izotermelere göre daha çok kullanılmaktadır.

Freundlich İzotermi

Freundlich' e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Belli miktarda adsorban tarafından adsorplanan gaz miktarı, basınçla hızla artar ve daha sonra katı yüzeyinin gaz molekülleriyle doymasıyla daha yavaş artış gösterir.

Bu değişmeyi göstermek için Freundlich tarafından gazların adsorpsiyonu için şu bağıntı önerilmiştir. Bu bağıntı **Freundlich İzotermi** olarak bilinir.

$$\frac{X}{m} = kp^n \quad (2)$$

Burada;

x: adsorbe olan madde miktarı (mg veya g)

m: adsorbanın kütlesi

p: adsorplanan gazın kısmi basıncı

k, n: sabit' tir. Her iki tarafın logaritması alınırsa;

$$\log \frac{X}{m} = \log k + n \cdot \log p \quad (3)$$

elde edilir. Gazların sıvılardaki çözünürlüğü kısmi basınçları ile orantılıdır. Gazlar için türetilen bu bağıntı çözeltiler için de geçerlidir.

$$\log \frac{X}{m} = \log y = \log k + n \cdot \log C \quad (4)$$

Burada C adsorplanan maddenin derişimi ve y de birim kütle başına adsorbe olan madde miktarıdır. Log C' ye karşı log y grafiğe geçirilirse ele edilecek doğrunun eğimi n ve ordinatı kestiği nokta log k değerini verir.

Langmuir İzotermi

Tek tabakalı fizikelasorpsiyon için daha genel bir bağıntıyı Langmuir bulunmuştur. Buna göre bir katı yüzeyinde bir gaz adsorbe olursa, moleküller yüzeyde tek molekül kalınlığında bir tabaka oluştururlar. Langmuir' e göre;

1. Adsorplanmış olan gaz monomolekülerdir ve adsorpsiyonun derecesi, yüzey üzerindeki tam bir monomoleküler tabakadan büyük olamaz.
2. Adsorpsiyon dengesi bir dinamik dengededir, yani bir dt zamanı içinde adsorplanan gaz miktarı, katı yüzeyinden ayrılan gaz miktarına eşittir.
3. Adsorpsiyon hızı, gazın basını ve katının örtülmemiş yüzeyi ile desorpsiyon hızı da, daha önce bir monomoleküler tabaka tarafından örtülmüş yüzey ile orantılıdır.
4. Adsorbe olan moleküller arasında herhangi bir etkileşim yoktur.

Yüzeye tutunmuş olan gaz molekülleri yüzeyden buharlaşarak tekrar gaz fazına geçerler. Adsorpsiyon olayı başlayınca, yüzeye çarpan her molekül yüzeye tutunur. Olay ilerledikçe gaz molekülleri ancak çıplak yerlere çarpara tutunurlar. Yani başlangıçta adsorpsiyon kuvvetlidir. Yüzey kaplandıkça adsorpsiyon hızı dengeye ulaşmış olur. Adsorplanan toplam yüzey S, kaplanan yüzey kesri Q ise; kaplanan yüzey S.Q; serbest yüzey de (1-Q) / S'dir. Eğer gazın basını p, k_1 ve k_2 ile de adsorpsiyon ve desorpsiyon oranı katsayıları gösterilecek olursa dt zamanında, adsorbanın birim kütesinin alanı tarafından adsorplanan gaz miktarı y, örtülen yüzey kesri ile orantılıdır.

$$k_1 p(1-Q)S dt = k_2 Q S dt$$

$$Q = \frac{k_1 p}{k_2 + k_1 p} = \frac{b p}{1 + b p}$$

$$b = \frac{k_1}{k_2}$$

$$y = k Q = \frac{k b p}{1 + b p}$$

$$y = \frac{a p}{1 + b p}$$

Langmuir Denklemi

$$a = k b$$

a ve b incelenen isteme ait sabitler olup deneysel olarak tayin edilebilirler. Langmuir denkleminin her iki tarafı P ile bölünüp ter çevrilirse aşağıdaki denklem elde edilir;

$$\frac{P}{y} = \frac{P}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}P$$

Burada y, bir gram adsorban tarafından adsorplanan gazın gram miktarı, a ve b sabittir. Gazlar için türetilen bu bağıntı çözeltiler için de geçerlidir. Bağıntı aşağıdaki gibi yeniden düzenlenir;

$$\frac{C}{y} = \frac{P}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{b}{a}C$$

Adsorpsiyon Uygulamaları

Katıların gazları adsorpsiyonundan, gaz maskeleri yapımında, vakum yapılmasında, gaz reaksiyonlarının katalizinde yararlanır. Çöktürme işleminde adsorpsiyon önemli rol oynar. Bazı maddeler bazı iyonları iyi adsorplar. Çözeltilerde renk giderilmesi, suların bakteri ve yabancı maddelerden arındırılmasında da adsorpsiyon uygulanmaktadır.

Deney

Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Aktif karbon, 250 ml 0,4MCH₃COOH, 0,1 M NaOH, fenolftaleyn.(NaOH çözeltisinin nasıl ayarlanacağını öğreniniz.)

6 adet 250 ml' likerlen, balonjoje, çeşitli hacimlerde pipetler, 50 ml'lik büret.

Yapılışı

Bu deneyde asetik asitin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu incelenecektir. Her biri 50 mL olacak şekilde 0,40, 0,20; 0,10, 0,05 M çözeltiler hazırlanır ve 250 mL'likerlenlere alınır. Her birine 0,50 g önceden 100⁰C'de etüvde kurutulmuş aktif karbon ilave edilir. Bu asetik asit çözeltisi + aktif karbon karışımlarının ağzı parafilm ile kapatılarak, belli aralıklarla çalkalanır. Oda sıcaklığında en az 45 dakika bekletilir. Bekleme süreleri tamamlandığında süzgeç kağıdı yardımıyla karışımlar süzülür. Süzgeç kâğıdının yüzey alanı çok fazla olduğunda asetik asitiadsorplar. Bu nedenle süzüntünün ilk 10 ml'lik kısmı atılır. Berrak süzüntülerden 5 er mL alınarak; 0,1 M NaOH ile fenolftaleyn indikatörü eşliğinde titre edilir.

Değerlendirme ve Hesaplamalar

Freundlichadsorpsiyon izotermi: $\log \frac{x}{m} = \log y = \log k + n \cdot \log C$

Langmuiradsorpsiyon izotermi: $\frac{C}{y} = \frac{P}{x/m} = \frac{1}{a} + \frac{K}{a}C$

K: Adsorpsiyon denge sabiti ($b = \frac{k_1}{k_2} = K$)

C: Asetik asitin derişi (0,4 M, 0,2 M, 0,1 M, 0,05 M)

m: Kullanılan asorbannın (aktif kömür) kütlesi

x: Adsorbe olan asetik asit kütlesi ve her bir asetik asit derişimi için aşağıdaki gibi hesaplanır.

Asetik asitin başlangıç kütlesi hesaplanır (x_1). Adsorplanmadan çözeltide kalan asetik asitin kütlesi, titrasyonda harcanan NaOH miktarı yardımıyla hesaplanır (x_2). (Titrasyonda harcanan miktar süzüntüden alınan 5 mL'lik kısım için harcanan hacimdir. Başlangıçta 50 mL çözelti aktif kömür ile karıştırıldığından 50 mL'deki asetik asitin kütlesine geçilir). Buna göre adsorbe olan asetik asitin kütlesi, $x = x_1 - x_2$ olacaktır. Bulunan x değerleri tartılan aktif kömürün kütlesine bölünerek, o derişimde birim kütleli (1 gram) aktif karbonun adsorplayacağı asetik asit miktarı (gram) bulunur. ($y = x/m$)

Freundlich denklemini için $\log C$ 'ye karşı $\log y$ ve Langmuir denklemini içinde C'ye karşı C/y grafiği çizilecektir. Bu grafiklerden elde edilecek doğruların eğim ve kesim noktalarından, Freundlich denklemindeki k ve n değerleri Langmuir denklemindeki a ve K değerleri bulunacaktır. Ayrıca, Langmuir denkleminde bulunacak K değeri aşağıdaki denkleminde yerine konularak, adsorpsiyon serbest enerjisi hesaplanıp yorumlanacaktır.

$$\Delta G = -RT \ln K$$