

## KISMİ MOL HACİMLERİNİN BELİRLENMESİ

### Teorik Bilgi

Saf maddelerin 1 mollerini karşılayan özellikleri **molar özellikler** olarak bilinir ve genel olarak büyük harflerle gösterilir. Bir karışım içerisinde her bir bileşenin molü başına düşen özelliklerine **kısmi molar özellikler** denir.

Molar özellikler madde miktarına bağlı olmadığından şiddet özelliği göstermektedirler ve genel olarak F harfi ile gösterilirler. n mol madde için bu özellikler kapasite özelliği taşıyıcı ve f harfi ile gösterildiğinde  $f = n.F$  eşitliği yazılabilir.

Kısmi molar özellikler normal molar özelliklerden farklıdır. Örneğin moleküller arası çekme etkilerinin baskın olduğu sistemlerde, kısmi molar hacim normal molar hacimden küçüktür. İtme etkileri etkinse kısmi molar hacmin normal molar hacimden büyük olduğu görülür. Karışımın hacmi ile bileşenlerin karıştırılmadan önceki hacimleri toplamının farklı olması yani karışma sırasındaki hacim değişimi ve eğer varsa ısı alışverişi, hazırlanan karışımın ideal olmadığını denel göstergesidir. Birbiri içerisinde her oranda karışan ve karıştırılması sırasında ısı, sıcaklık, hacim gibi fiziksel değişimlerin gözlenmediği çözeltilere **ideal çözeltiler** denir. Sıvı hidrokarbonların karışımı ideal çözeltiler olarak verilebilir.

Bir fazın herhangi bir termodinamik özelliği sıcaklık, basınç ve bileşenlerin mol sayılarına bağlı olarak yazılıp diferansiyel alınırsa,

f: sistemin toplam özelliği

$$f = f(T, P, n_j), \quad j = 1, 2, \dots, i, \dots$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial f}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial f}{\partial n_1}\right) dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial n_i}\right) dn_i$$

eşitliği elde edilir. Alınan f fonksiyonuna göre bu bağıntıdaki ilk iki değişme hızının değerleri yukarıda türetilen kısmi diferansiyel haldeki termodinamik eşitliklerinden 3. terimden itibaren kısmi diferansiyeller “**kısmi mol özelliği**” olarak tanımlanır ve genel olarak

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

şeklinde gösterilir. Buna göre; sıcaklık, basınç ve i bileşeni dışındaki bileşenlerin mol sayıları sabit iken tüm f fonksiyonunun i bileşeninin mol sayısı ile değişme hızına kısmi mol özelliği denir. Bir çözeltiyi oluşturan bileşenlerden birinin kısmi mol hacmi matematiksel olarak aşağıdaki şekilde gösterilebilir;

$$\bar{V}_1 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_2}$$

ve ikinci bileşen için;

$$\bar{V}_2 = \left( \frac{\partial V}{\partial n_2} \right)_{T,P,n_1}$$

Çözeltinin toplam hacmi V, çözültideki bütün bileşenlerin hacimleri toplamına eşittir. Çözeltideki bileşenlerin her birinin hacmi ise kısmi mol hacimlerini mol sayıları ile çarpımına eşittir.

$$V = n_1 \bar{V}_1 + n_2 \bar{V}_2$$

Sabit sıcaklık ve basınçta karışımlardaki bileşenlerden birinin bir kısmi mol özelliğindeki değişmeyi mol sayıları mol kesirleri ve diğer bileşenlerin aynı kısmi mol özelliğindeki değişimlere bağlayan eşitlik Gibbs - Duhem denklemdir.

Sabit sıcaklık ve basınçta yazılan (1) denkleminde (2) denklemi ile verilen kısmi mol özellikler yerine konursa,

$$df = \bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + \dots \dots \dots \bar{F}_i dn_i = \sum \bar{F}_i dn_i$$

eşitliğin integralini alırsak;

$$f = n_1 \bar{F}_1 + n_1 \bar{F}_2 + \dots \dots \dots + n_i \bar{F}_i + \dots \dots \dots + I$$

eşitliği elde edilir.

$n_i = 0$  iken  $f = 0$  olacağından I integral sabitinin değeri sıfırdır. Son bağıntının yeniden diferansiyeli alınırsa,

$$df = \sum \bar{F}_i dn_i + \sum n_i d\bar{F}_i = (\bar{F}_1 dn_1 + \bar{F}_2 dn_2 + \dots \bar{F}_i dn_i + \dots) + (n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + \dots n_i d\bar{F}_i + \dots)$$

eşitliği meydana gelir.

$$\sum n_i d\bar{F}_i = n_1 d\bar{F}_1 + n_2 d\bar{F}_2 + \dots n_i d\bar{F}_i + \dots = 0$$

şeklindeki Gibbs - Duhem denklemi elde edilir bu denklem toplam mol sayısına oranlanırsa,

$$\sum X d\bar{F}_i = X_1 d\bar{F}_1 + X_2 d\bar{F}_2 + \dots X_i d\bar{F}_i + \dots = 0$$

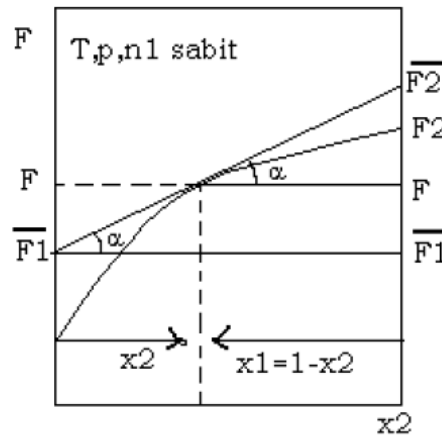
bağıntısı elde edilir. Son yazılan iki Gibbs - Duhem eşitliği bir fazın  $n_i$  ve 1 molü için yazılan Gibbs - Duhem denklemleridir.

İki bileşenli homojen karışımlar için kısmi molal özellik bulma yöntemleri sırasıyla analitik yöntem, teğet çizme yöntemi,  $F - x_2$  eğrisine çizilen teğet ile dikey eksenleri kesme yöntemi, görünen molar özellikler yöntemleridir.

Deneyde,  $F - x_2$  eğrisine çizilen teğet ile dikey eksenleri kesme yöntemi kullanılacaktır. İki bileşenli bir homojen karışımın  $F$  molar özelliği için sabit sıcaklık ve basınçta

$$F = \frac{f}{n_1 + n_2} = \frac{n_1 \bar{F}_1 + n_2 \bar{F}_2}{n_1 + n_2} = X_1 \bar{F}_1 + X_2 \bar{F}_2 = (1 - X_2) \bar{F}_1 + X_2 \bar{F}_2 = \bar{F}_1 + (\bar{F}_2 - \bar{F}_1) X_2$$

eşitliği yazılabilir. Karışımın bileşimine bağlı olarak değişen  $F$  molar özelliği denel yoldan belirlenerek  $F - x_2$  grafiği çizilirse aşağıdaki eğri elde edilir.



Buradaki  $\bar{F}_1$  ve  $\bar{F}_2$  normal molar özellikleri  $F_1$  ve  $F_2$  kısmi molar özellikleridir,  $F$  ise karışımın toplam molar özelliğini göstermektedir. Son bağıntı, şekilde görülen eğriye herhangi bir noktadan çizilen teğetin denklemidir. Bu denklemden  $x_2=0$  için  $F=F_1$  ve  $x_2=1$  için ise  $F=F_2$  olduğu görüldüğüne göre teğetin eksenleri kestiği noktalardan sırayla  $F_1$  ve  $F_2$  kısmi molar özellikleri doğrudan okunur.

### Çözelti Yoğunluğunun Belirlenmesi:

Yoğunluk = kütle/hacim,  $d= m/v$  olup, birim hacmin kütlesi olarak tanımlanır. Sıvı yoğunluklarını belirlemek için pek çok yöntem geliştirilmiştir. Burada yalnız piknometre yönteminden söz edilecektir. Bu yöntemde hacmi özenle belirlenmiş kapları dolduran sıvı kütlesi belirlenir. Kullanılan kaplara piknometre adı verilir. Piknometre ile yoğunluk belirlemek için önce piknometrenin hacmini belirlemek gerekir. Hacim belirlenmesinde damıtık su kullanılır. Hacmi belirlenecek piknometre yıkanıp kurutulduktan sonra deney anındaki nem koşullarını gerçekleştirmek amacıyla dış yüzey ıslatılıp tüy bırakmayan bir bezle kurutulur. Piknometrenin boş tartımı alınır. Saf su ile doldurulup kapağı kapatılır. Taşan su özenle silinir. Tekrar tartılır. Dolu ve boş piknometrenin tartımları arasındaki fark piknometrenin içerdiği suyun kütlesidir. Bulunan su kütlesi suyun bulunduğu sıcaklıktaki yoğunluğuna bölünerek piknometrenin hacmi bulunur. Aynı işlemler su yerine deney çözeltisi kullanılarak yapılırsa piknometreyi dolduran çözelti kütlesinin değerinin piknometre hacmine bölünmesiyle kullanılan çözeltinin bulunduğu sıcaklıktaki yoğunluğu bulunur.

### Suyun Değişik Sıcaklıklardaki Yoğunlukları

T (°C)	d (H <sub>2</sub> O)	T (°C)	d (H <sub>2</sub> O)
0	0.99984	22	0.99780
3.98	0.99997	23	0.99757
18	0.99862	24	0.99733
19	0.99843	25	0.99705
20	0.99821	26	0.99682
21	0.99802	27	0.99655

### Deney

#### Kullanılan Alet ve Kimyasallar

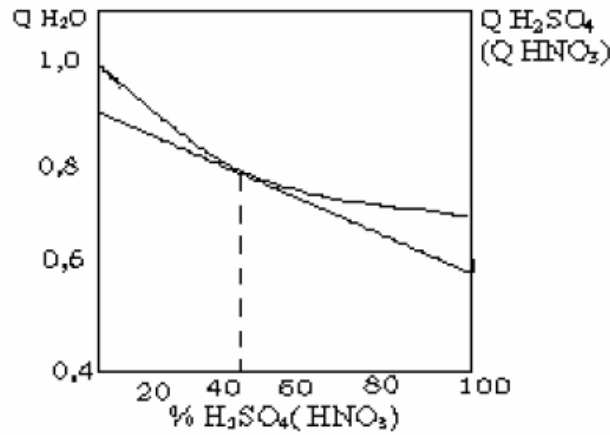
Piknometre, Kütlece % 20,40, 60, 80 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve % 15, 20, 40, 60 HNO<sub>3</sub> çözeltileri.

#### Yapılışı

Deneyde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – H<sub>2</sub>O ve HNO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O sisteminin kısmi mol hacimleri belirlenecektir. Kütlece % 20, 40, 60, 80 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve % 15, 20, 40, 60 HNO<sub>3</sub> çözeltileri hazırlanır. Piknometre

hacmi saf su kullanılarak yukarıda anlatıldığı gibi belirlenir. Daha sonra hazırlanan çözeltilerin yoğunlukları ölçülür. Her bir çözelti için en az iki kez yoğunluk belirlenip ortalama değer alınmalıdır.

a) Deneyde bulunan ortalama yoğunlukların tersi ( $1/d=\Phi$ ) hesaplanır. % derişim -  $\Phi$  diyagramları çizilir. Kısmi mol hacimlerini bulmak için örneğin % 50 derişimden eğriye bir teğet çizilir. Teğetin  $H_2O$  ve  $H_2SO_4$  eksenlerini kestiği noktalar ( $\Phi_{H_2O}$  ve  $\Phi_{H_2SO_4}$ ) bulunur.  $\Phi_{H_2O}$  suyun moleköl kütlesi,  $\Phi_{H_2SO_4}$  de sülfürik asidin moleköl kütlesiyle çarpılarak su ve sülfürik asidin % 50 derişim için kısmi mol hacimleri  $V_{H_2O}$  ve  $V_{H_2SO_4}$  bulunur.



b) Çözeltilerin mol hacmi mol kesri ( $X_{H_2SO_4}$ ) - ( $V_k$ ) diyagramı ile kısmi mol hacimlerini belirlemek için de önce kullanılan çözeltilerin mol kesirleri ve belirlenen yoğunluklar yardımıyla mol hacimleri hesaplanır.

Aynı çözeltinin ortalama moleköl ağırlığı;

$M_{ort} = M_{H_2O} \cdot X_{H_2O} + M_{H_2SO_4} \cdot X_{H_2SO_4}$  ve mol hacmi  $V_k = M_{ort} / d$  eşitlikleri ile bulunur.

Bulunan  $X_{H_2SO_4}$  ve  $V_k$  değerleriyle  $X_{H_2SO_4} - V_k$  grafiği çizilir. Kısmi mol hacimlerini bulmak için örneğin % 50 derişimi için tekrar hesap yapmak istersek; bu derişimi karşılayan  $X_{H_2SO_4}$  değeri bulunur; bu noktadan eğriye çizilen teğetin eksenleri kestiği noktalar doğrudan  $H_2O$  ve  $H_2SO_4$  ün % 50 derişimi için kısmi mol hacimlerini verir.

## Sorular

1. Kısmi molar özellik nedir? Kısmi molar özellikler ile normal molar özellikler arasındaki farklar nelerdir?
2. Çözeltinin toplam hacmi bileşenlerin kısmi mol hacimlerine bağlı olarak nasıl hesaplanır?
3. İdeal çözelti nedir? Böyle bir çözelti var mıdır?
4. Gibbs – Duhem eşitliğini açıklayınız?
5. Kısmi mol hacmi bulma yöntemleri nelerdir isimlerini yazınız deneyde kullandığınız yöntemi açıklayınız?
6. Kısmi mol hacmi belirlenirken (derişim - mol hacmi) diyagramında çizilen teğetin eksenleri kestiği noktalar neden bileşenlerin kısmi mol hacmini verir?

## KISMEN KARIŞAN SIVILAR (Fenol-Su)

### Teorik Bilgi

Bir sistem içindeki tüm şiddet özelliklerinin aynı olduğu bölgelere faz denir. Toplam basıncı P, sıcaklığı T olan F fazlı, her fazında B sayıda bileşen bulunan ve bileşenleri arasında R tane kimyasal tepkime yürüyen dengedeki bir sistemde şiddet özelliği taşıyan bağımsız değişkenlerin sayısını veren yani sistemin serbestlik derecesini veren bağıntıya Gibbs'in Faz Kuralı denir.

$S = B - 2 + F$  şeklinde ifade edilir.

İki fazlı ve her fazında iki bileşen bulunan heterojen bir sistem için serbestlik derecesi  $S = B + 2 - F = 2 + 2 - 2 = 2$  olarak hesaplanır.

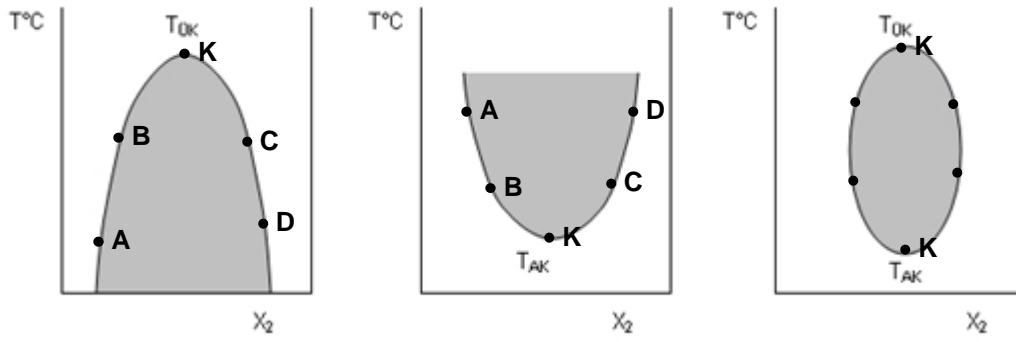
Kuraldaki "2" değeri basınç ve sıcaklık gibi şiddet özelliği taşıyan değerlerin sayısıdır. Eğer derişim de ilave edilirse bu sayı 3 olarak alınır.

Ayrı moleküller arasında itme kuvvetlerinin aynı moleküller arasındaki itme kuvvetlerine göre daha etkin olmasından dolayı Raoult yasasından büyük oranda artı sapma gösteren iki bileşenli homojen karışımlar sabit sıcaklıkta yükselen basınçla ya da sabit basınçta düşen sıcaklıkla iki faza ayrılırlar. Basınç ve sıcaklığa bağlı olarak hem homojen hem de heterojen karışım veren iki sıvıya ***kısmen karışan sıvılar*** adı verilir.

Kısmen karışan sıvı sistemlerinin tam olarak karışabildikleri bir sıcaklık vardır. Kısmen karışan sıvıların diyagramına örnekler Şekil 1' de verilmiştir. Eğriler içinde kalan bölgeler heterojen dışarıda kalan bölgeler ise homojendir. Heterojenliğin ortadan kalktığı en yüksek sıcaklığa üst kritik çözünme sıcaklığı en düşük sıcaklığa ise alt kritik çözünme sıcaklığı adı verilmiştir. Kısmen karışan sıvıların Şekil 1'de verilen üç ayrı tip faz diyagramında ABK boyunca uzanan eğriler ikinci bileşenin birinci bileşendeki çözünürlüğünü, CDK Nboyunca uzanan eğriler ise birinci bileşenin ikinci bileşendeki çözünürlüğünü göstermektedir. Her iki çözünürlük eğrisi K kritik çözünme sıcaklığında kesişmektedir. Üst kritik çözünme sıcaklığı veren karışımlarda çözünürlük sıcaklıkla artmaktadır. Tam tersine alt kritik çözünme sıcaklığı veren eğrilerde ise çözünürlük sıcaklıkla azalmaktadır.

Heterojen bölgede iki faza ayrılan bu tür karışımların birinci fazı birinci bileşen içinde çözünen ikinci bileşenin doymuş çözeltisidir. Kısaca birinci fazda birinci bileşen çözücü ikinci bileşen çözünen, ikinci fazda ikinci bileşen çözücü birinci bileşen çözünenidir.

Fenol-su sistemi, herhangi bir sıcaklıkta birbiriyle tümüyle karışan ve hiç karışmayansistemler arasında yer alan ikili sistemlere örnek oluşturur.



Şekil 1. Kısmen karışan sıvılar için heterojen bölgeler

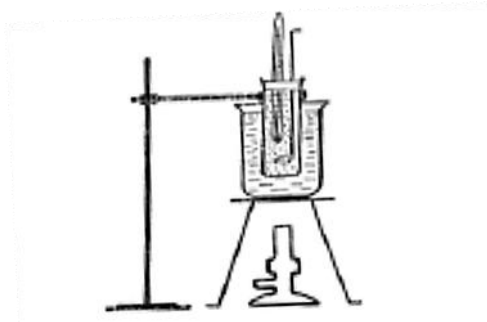
## Deney

### Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Su banyosu için 1 litrelik beher, termometre, büyük tüp ve baget.

### Yapılışı

Şekil deki gibi bir düzenek hazırlanır. tüp içine 5 ml , %96 lık fenol çözeltisi hazırlanır ve su banyosuna daldırılarak sistem homojen oluncaya kadar ısıtılır. Daha sonra tüp yavaş yavaş soğutulur ve bulanıklığın oluşmaya başladığı ilk sıcaklık noktası gözlenir. Su banyosuna daldırılarak bu ışıldamanın kaybolduğu sıcaklık okunur. Bu iki sıcaklık tamamıyla özdeş olmayıp 0,5°C fark bulunabilir. Çözünürlük diyagramı çizilirken daha güvenli olarak soğuma sırasında okunan sıcaklık ya da bu iki sıcaklığın ortalaması alınabilir. Sonra aynı çözeltinin üzerine su ekleyerek değişik yüzdelerde ( %65, %55, %45, %35, %25, %15) fenol çözeltisi hazırlanarak deney tekrarlanır.



Şekil 2.Kısmen karışan sıvılar deney düzeneği

### Deney Verilerinin Değerlendirilmesi

Deney sonunda farklı yüzdelerdeki çözeltilerde, fenolün mol kesirleri hesaplanarak ortalama sıcaklıklara karşı grafiğe geçirilir. Grafikten fenol-su sisteminin üst kritik çözünme sıcaklığı belirlenerek grafik yorumlanır.

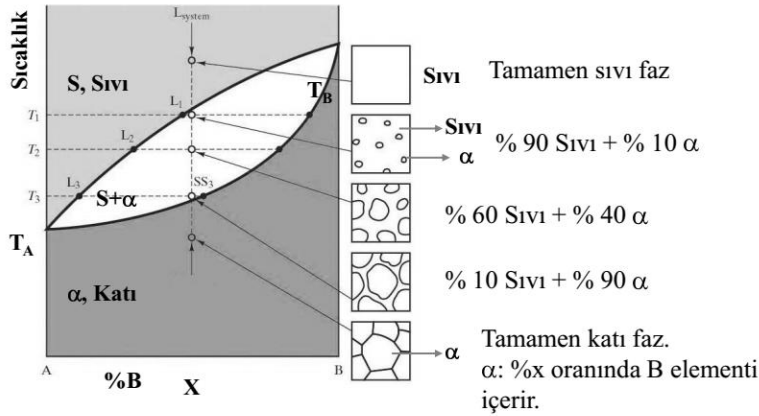


## İKİLİ KARIŞIMIN ÖTEKTİK NOKTASININ BELİRLENMESİ

### Teorik Bilgi

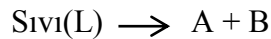
Bir maddenin makroskopik düzeyde homojen olan bölgelerine **faz** adı verilir. **Faz diyagramı** belli bir maddenin katı, sıvı ve gaz hallerinin termodinamik olarak kararlı olduğu bölgeleri gösterir. Bir karışım için ise faz diyagramları kimyasal bileşim ve sıcaklık veya basınca bağlı olarak verilir. Bazı sıvı maddeler her oranda birbirleri ile karışmalarına (tam çözünme) rağmen bazılarını karıştırmak pratik olarak mümkün değildir (hiç çözünmeme). Sıvı maddelerin çoğu bu iki durum arasındadır (sınırlı çözünme) ve değişik oranlarda kullanılarak homojen karışımları elde edilebilir. Bu oranların saptanması için de faz diyagramlarından yararlanır.

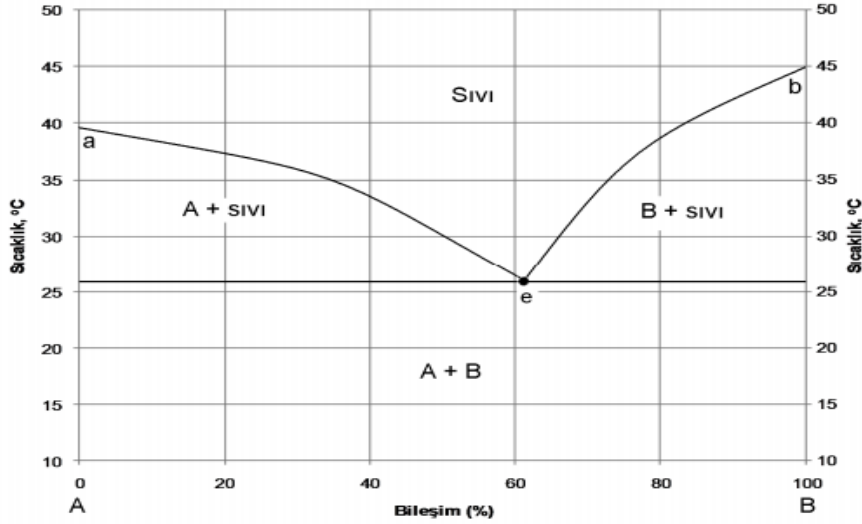
**Tam Çözünme** bir maddenin diğeri içerisinde sınırsız çözünebilmesi durumuna denir. Şekil 1’de birbirleri içinde tam çözünen A ve B maddelerinin faz diyagramı gösterilmektedir. Burada S sıvı fazı ve alfa katı fazında A ve B maddeleri homojen olarak bulunmaktadır.



Şekil 1. Tam çözünme durumunu gösterir faz diyagramı

A ve B maddesinin ikili karışımının **eutektik noktası**, A ve B'nin saf haldeki donma noktalarının altında, minimum donma noktasına sahip bileşime karşılık gelir. Şekil 2’de eutektik nokta e ile gösterilmiştir. Bu noktanın üstünde karışım homojen sıvı halde iken, altında ise bileşenlerin eş zamanlı olarak kristalleşmesi ile katı hallerinin karışımından meydana gelir. Bu olay aşağıdaki ötektik reaksiyon (sıvı fazın ani olarak iki ayrı katı faza dönüşmesi reaksiyonu) ile açıklanır.

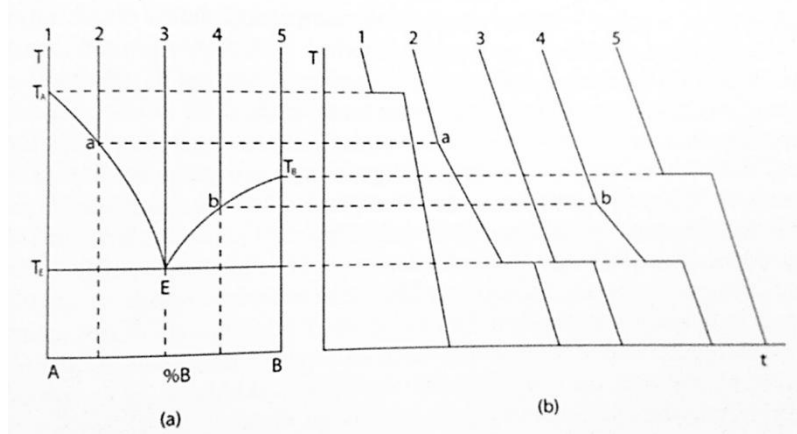




**A-B ikili % bileşim- katılma sıcaklık eğrileri**

Şekil 2. Eutektik nokta oluşturan karışımın faz diyagramı

Soğuma eğrilerinden yararlanarak faz diyagramı çizilebilir. İki maddenin farklı bileşimlerdeki karışımlarının soğuma eğrileri elde edilerek, her bileşimdeki donma noktaları belirlenir. Bunun için kullanılan yöntem Şekil 3 de açıklanmaktadır. Şekil 3 (b) de 1 ve 5 eğrileri A ve B nin saf hallerinin soğuma eğrileri ve 2,3,4 eğrileri de A ve B nin farklı bileşimlerdeki karışımlarının soğuma eğrilerini göstermektedir. Şekil 2(a) ise Şekil 3(b) de elde edilen donma noktalarından faz diyagramının çizilişini göstermektedir.



Şekil 3. Basit eutektik nokta gösteren bir sistem için faz diyagramının soğuma eğrileri yardımıyla oluşturulması

Saf maddeler sabit sıcaklıkta donduklarından soğuma eğrisinde donma noktalarına karşılık gelen bir plato görülür. Karışımlarda ise donma aralığı soğuma eğrisinin eğiminde meydana gelen değişiklikle belirlenir. Buna göre Şekil 3(b) incelendiğinde 3 adet plato (1,3,5 eğrileri)

ve iki tane aralık (2,4 eğrileri) olduğu görülmektedir. 1 ve 5 saf maddenin 3 ise ötektik noktanın olduğu eğrilerdir.

## **Deney**

### **Kullanılan Alet ve Kimyasallar**

Veri kaydetme cihazı (Data Logger) , Isıl çift (T tipi), termostatlı su banyosu, deney tüpü, kaprik asit , stearik asit

### **Yapılışı**

(1)Farklı bileşim oranlarında (kütlece) bir seri karışım hazırlanır.

<b>Karışım</b>	<b>Ağırlıkça yüzde</b>	
	<b>Stearik asit (A)</b>	<b>Kaprik asit (B)</b>
1	100	0
2	80	20
3	60	40
4	40	60
5	20	80
6	0	100

(2)Su banyosunda belirlenen sıcaklık programına uygun olarak soğuma eğrileri oluşturulur.

(3)Elde edilen soğuma eğrilerinden, her karışım için donma noktaları belirlenir.

(4)Karışımın kütlece %bileşimine karşılık donma noktası grafiği çizilerek faz diyagramı oluşturulur.

(5)Faz diyagramından ötektik nokta belirlenir.

### **Sorular**

1) Faz diyagramları oluşturulurken hangi değişkenlerden yararlanır? Faz diyagramları niçin kullanılır?

2) Ötektik reaksiyon hakkında bilgi veriniz.

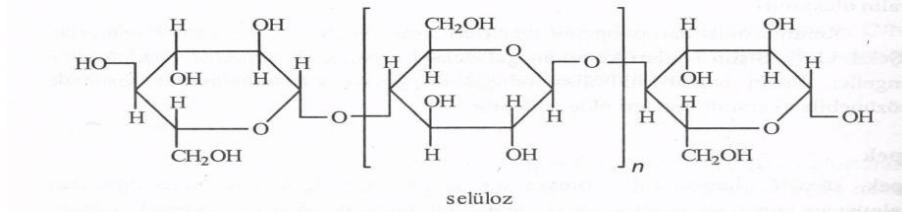
## PİROL' ÜN POLİMERİZASYON REAKSİYONU

### Teorik Bilgi

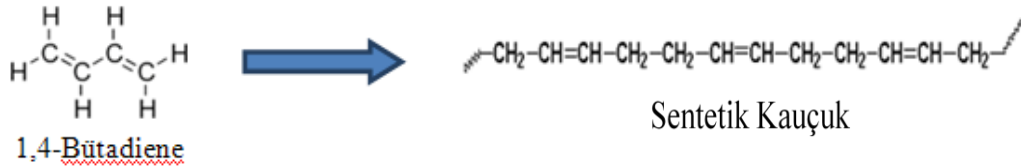
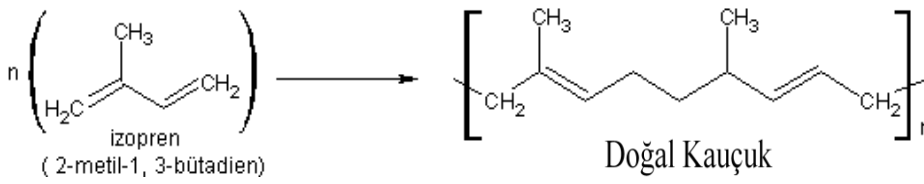
Plastikler, kauçuklar, lifler, boyalar, yapıştırıcıların yanı sıra artık günümüzde sayısız elektronik cihazın üretiminde kullanılan temel malzemelerdir. Sentetik polimerlerin öncesi doğal kauçuk, selüloz, nişasta gibi doğal polimerik maddelerin endüstride kullanıldığı dönemdir. Doğal polimerlerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddenin işlenmesindeki zorluklar, ürünlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin yetersizliği gelir.

Bu ve diğer sakıncaları nedeniyle doğal polimerler, yerlerini tarihsel gelişim içinde yarı-sentetik polimerlere bırakmışlardır.

- 1920 yılında **H. Staudinger**, polimerlerin zincir şeklinde makro moleküllerden oluştuğunu ve bu moleküllerin birbirleriyle **kovalent** bağlarla bağlanan **küçük moleküllerden (monomer)** meydana geldiğini göstermiştir.



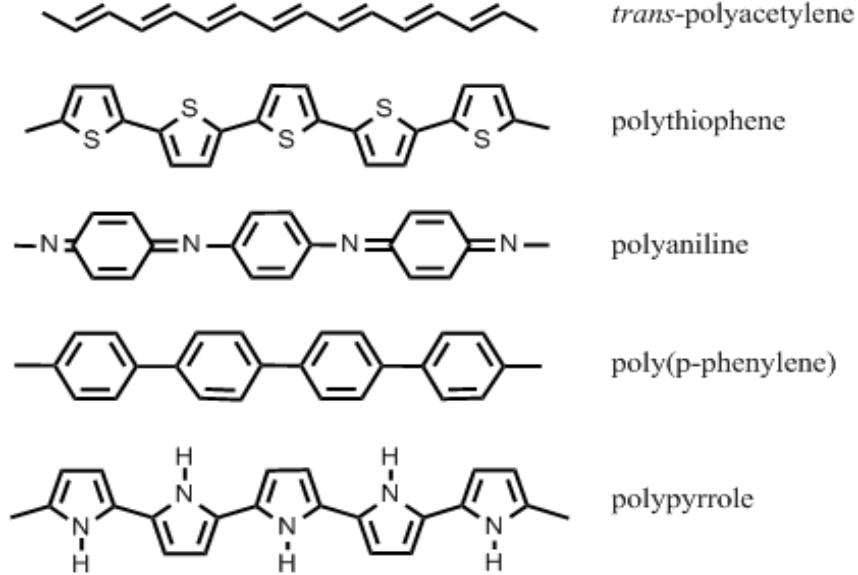
Bu gelişme sentetik polimerlerin süratle gelişiminin önünü açmıştır. Bunun ilk önemli örnekleri, fenol formaldehit (Bakalit) ve sentetik kauçuk üretiminin başlaması ve ticarileşmesi süreçleridir.



- Uzun zincirli polimerlerden elyaf üretilebileceğinin anlaşılması ile birlikte, günümüzde tekstil ürünleri için vazgeçilmez bir ürün haline gelmişlerdir. Yün ve pamuk (selüloz) gibi doğal polimerlerden daha fazla, polyester, poliakrilik ve poliakrilonitril (yapay ipek) kullanılmaktadır. Yine özel tasarlanan yoğun çapraz bağ içeren polimerlerden (Kevlar gibi) ya da özel olarak üretilen ultra yüksek yoğunluklu

polimerlerin askeri alanlar, uzay araştırmaları gibi çok daha ileri teknoloji gerektiren sahalarda kullanımını arttırmıştır.

- Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri yeterli, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert, korozyona uğramayan maddelerdir.



Polimerlerin sınıflandırılmaları başlıca aşağıdaki şekillerde yapılmaktadır.

### 1- Kaynağına Göre Polimerler:

Polimerler elde edildiğı yere göre sentetik ve doğal olmak üzere ikiye ayrılırlar.

**Doğal Polimerler:** Doğadaki canlıların yapısında oluşmuş ürünlerdir. Örneğin, selüloz, nişasta, doğal kavuğuk ve son yıllarda biyolojik aktifliğe sahip olan protein gibi polimerler ayrı bir sınıf altında toplanmış ve bunlara **biopolimerler** denmiştir.

**Sentetik polimerler:** Kimyasal tepkimelerle monomer birimlerden sentezlenen polimerlerdir. Bunlara polietilen, polipropilen, poliesterler, poliamidler, gibi, sanayide sentezlenen polimerler örnek olarak verilebilir.

### 2- Mol KütlesineGöre Polimerler:

**Oligomer:** Mol kütlesi 500-5000g/mol arasında olan polimerlere denir.

**Makromolekül :**Mol kütlesi 10000g 'in üzerinde olan polimerlere denir

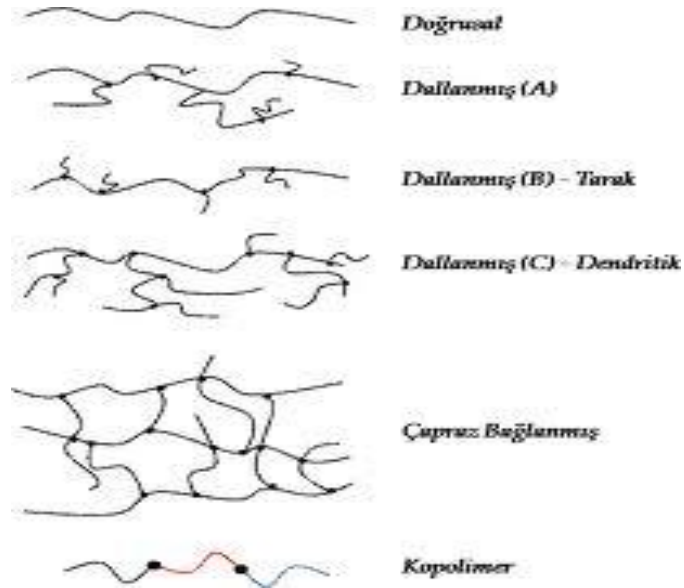
### 3-Makromolekül Zincirinin Yapısına Göre Polimerler:

Zincir yapısına göre polimerler, doğrusal düz zincirli (lineer), dallanmış ve çapraz bağlı (ağ örgülü ) olmak üzere üçe ayrılırlar.

**Düz Zincirli (doğrusal) Polimerler:** Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere düz zincirli (doğrusal) polimer denir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücüde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

**Dallanmış Polimerler:** Ana zincirinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmış polimerlere dallanmış polimerler denir. Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde ayrıca başka dallarda bulunabilir. Yan gruplar, yan dal değildir. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, çözeltilerin vizkozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinden farklıdır. Kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerinden ayrılırlar. Dallanma sayısı arttıkça polimerin yoğunluğu artar.

**Çapraz Bağlı Polimerler:** Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir. Bu tip polimerlerde, çapraz bağ yapısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirine kovalent bağlarla bağlı olduğu için polimer sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, uygun çözücülerde şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğu ile yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerlerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada (ağ-yapı) polimer çözücülerden etkilenmez.

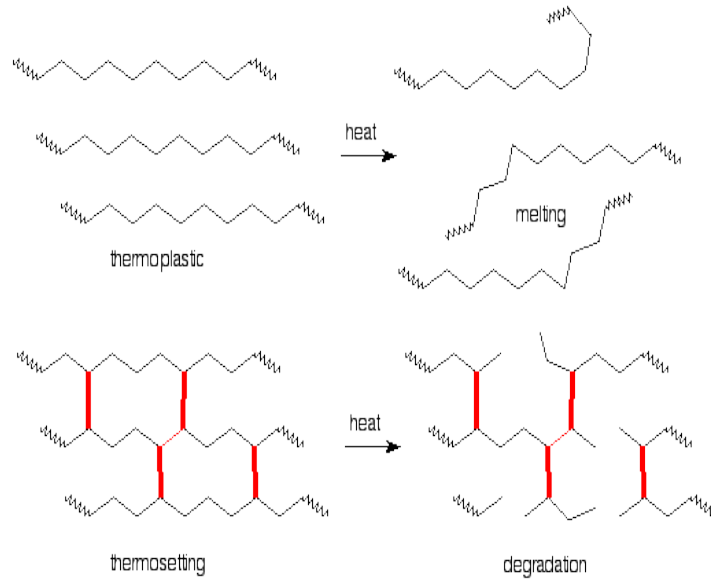


#### 4-Isıya Karşı Gösterdikleri Davranışa Göre Polimerler:

Isıya karşı davranışına göre polimerler **termoplastik** ve **termosetting** polimerler olarak ikiye ayrılırlar.

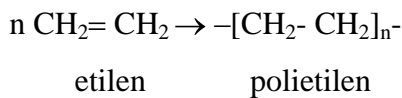
**Termoplastik Polimerler:** Fiziksel olarak düz ve dallanmış zincir yapısına sahip olan polimerler, ısıtıldıklarında önce yumuşarlar sonra kıvamlı akışkan hale gelirler. Bu tip ısıl davranış gösteren polimerlere ısı ile yumuşayan anlamına gelen **termoplastikler** denir. Termoplastik davranış gösteren bir polimerin yumuşamaya başladığı sıcaklığa camsı geçiş sıcaklığı (**T<sub>g</sub>**), eridiği sıcaklığa ise erime sıcaklığı (**T<sub>e</sub>**) denir. Termoplastikler erime noktalarının üstünde bir sıcaklığa kadar ısıtılarak uygun bir sistemle, örneğin enjeksiyon ile, bir kalıp içine doldurulup soğutularak istenilen şekillere sahip plastik malzemeler elde edilebilir.

**Termosetting Polimerler:** Yüksek oranda çapraz bağ içeren polimerler ısıtıldıkları zaman **termoplastikler** gibi yumuşamazlar ve erimezler, hatta tersine sertleşirler. Sıcaklık daha da arttırılırsa doğrudan ısıl bozulmaya uğrarlar yani kimyasal olarak parçalanırlar.



#### 5- Monomer Çeşitlerine Göre Polimerler:

**Homopolimer:** Tek bir cins monomerin polimerleşmesiyle elde edilen polimerlerdir. Mesela polietilen, polistiren, polianilin gibi polimerler homopolimerlerdir.



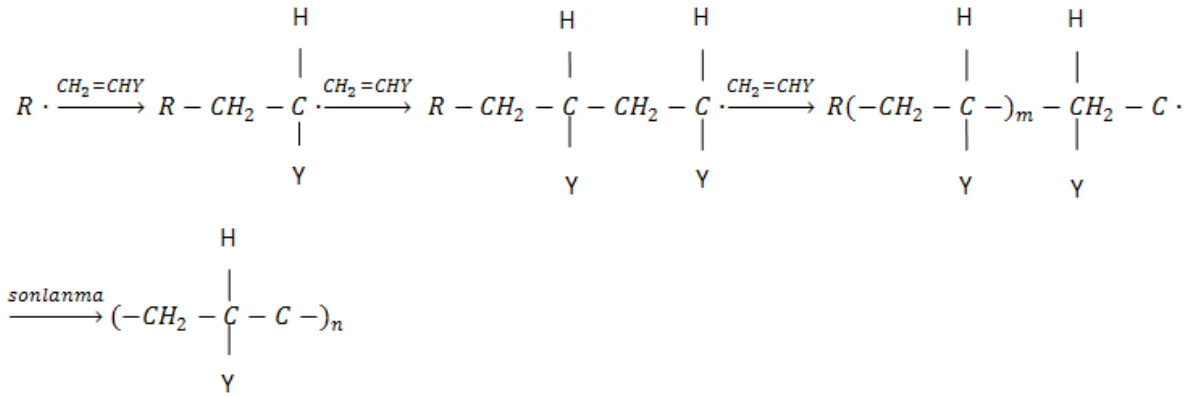
**Kopolimer:** İki farklı monomerden oluşan polimerlere kopolimer denir. Kopolimer zincirlerindeki tekrarlanan birim diziliş biçimi sentez yönteminden ve polimerizasyon mekanizmasından etkilenir. Farklı monomerlerin birbirleriyle bağlanma sıralarına göre de alt

gruplandırmalar şu şekilde yapılmaktadır; **Rastgele Kopolimer, Ardışık Kopolimer, Aşı (Graft) kopolimer.**

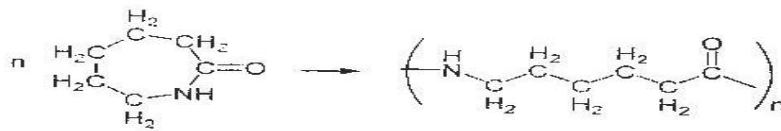
## 6- Sentez Tepkimesine Göre Polimerler:

**Kondensasyon Polimerleri:** Basamaklı polimerizasyonda, iki farklı bi fonksiyonel monomer bulunur, bunların X ve Y grupları içerdikleri kabul edilirse aşağıdaki genel şekilde verilebilir. Su, CO<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub> gibi küçük moleküllerin ayrılmasıyla çok fonksiyonlu grup içeren monomerlerden oluşurlar. Polimamidler, poliesterler, poliüretanlar, polisülfürler ve polisiloksanlar basamaklı reaksiyona örneklerdir. Poliesterlerde X ve Y sırasıyla, -OH ve -COOH olurken -XY- ester bağlantısı olur.

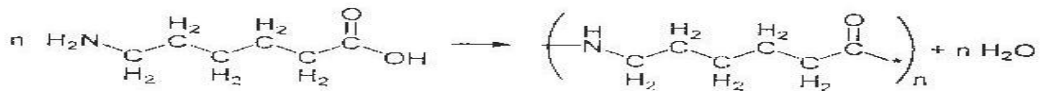
**Katılma Polimerleri:** Monomerlerin zincir tepkimeleri ile doğrudan doğruya polimer moleküllerine eklenmesi sonucunda meydana gelirler. Tekrarlanan birimin kaba formülü, monomerin kaba formülünün aynısıdır. Vinil monomerlerden oluşan polimerler, katılma polimerlerine örnek olarak verilebilir Bu tepkimenin oluşabilmesi için **aktif bir merkeze (radikal oluşumuna)** ihtiyaç vardır. Bu amaçla, yükseltgen maddelerden faydalanılır; peroksit, permanganat, dikromat vb... Bir katılma tepkimesinin durması, ya etkin merkezin yok olması ya da başka bir zincire aktarılması ile olur.



Katılma:



Kondensasyon:



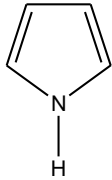


**Basamaklı (Kondensasyon) polimerleşmede;** Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü, tepkimeye girebilir. Monomer tepkimenin başlamasından hemen sonra tükenir. Tepkime süresince, polimerin molekül ağırlığı sürekli değişir. Büyük molekül ağırlıklı polimer elde etmek için, uzun tepkime süreleri gereklidir. Tepkimenin herhangi bir aşamasında, sistemde her büyüklükteki molekülün bir karışımı bulunur.

**Zincir polimerleşmesinde;** Monomer birimleri sadece büyüme tepkimesinde, tek tek zincire katılırlar. Monomer derişimi tepkime süresince giderek azalır. Polimer zinciri bir anda oluşur. Polimerin molekül ağırlığı tepkime süresince çok az değişir. Tepkime süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişme göstermez. Tepkime karışımında sadece monomer, büyük molekül ağırlıklı polimer bulunur.

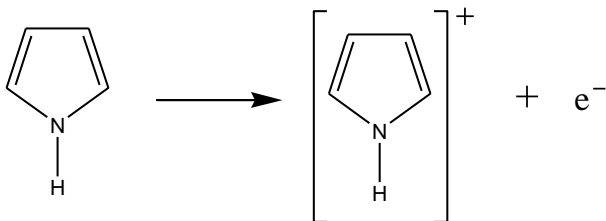
### Pirol ve polimerizasyonu

Kaynama noktası 130°C yoğunluğu 0,948 g/mL olan kokulu renksiz sıvıdır. Mineral asitleri ile çabucak polimerleşir. Pirol aromatik bileşiktir ve deneysel rezonans enerjisi 22-27 kcal/mol'dür. Pirolünheterosiklik azot grubu zayıf bazik özelliktedir. Pirol suda az çözünür (8/100 w/w) fakat organik çözücülerde çok miktarda çözünebilmektedir. Pirol, alkali koşullarda çözünmezken, asitli ortamlarda oldukça iyi çözünür.

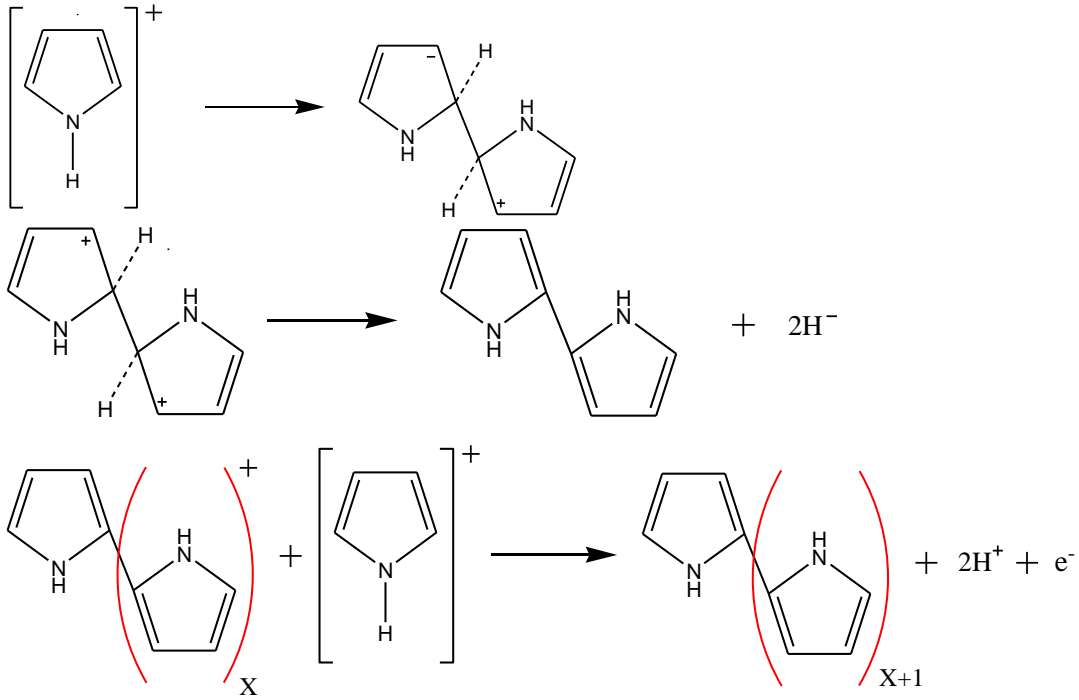


Pirol kimyasal yöntemle ilk olarak 1916 yılında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile pirolünoksidasyonu sonucu pirol siyahı olarak bilinen amorf toz halinde polimerize edilmiştir. Polipirolün elektrokimyasal yöntemle sentezini ilk 1968 yılında Dall'Ollio tarafından sülfürik asit ortamında elde edilmiştir. Polipirol birçok farklı metalik tuz (FeCl<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, CuBr<sub>2</sub> vb.) kullanılarak sentezlendiğinde iletkenlik değerleri 10<sup>-5</sup> ile 200 S/cm arasında değiştiği belirtilmektedir (Armes,1987).

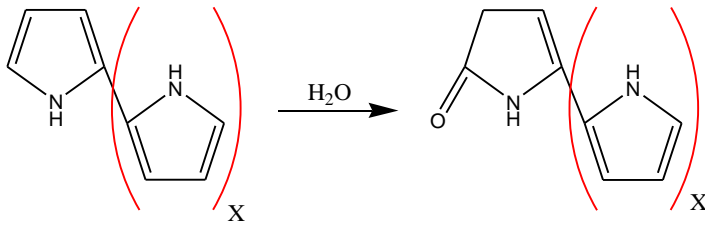
I. Basamak



II. Basamak



### Sonlanma:



### **Deney**

#### **Kullanılan Alet ve Kimyasallar**

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , balon, HCl, pirol, beher, manyetik karıştırıcı, süzgeç kağıdı.

#### **Yapılışı**

10g  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  boyunlu cam balona konularak üzerine 100ml 0,01M HCl eklendikten sonra oda sıcaklığında üzerine yavaş yavaş 2,1ml pirol eklenerek 1 saat reaksiyonun tamamlanması beklendi. Daha sonra elde edilen polimer katısı süzülerek, süzüntü berraklaşana dek önce distile su sonrasında etil alkol ile yıkanarak 24 saat süreyle  $65^{\circ}C$  de etüvde kurutuldu.

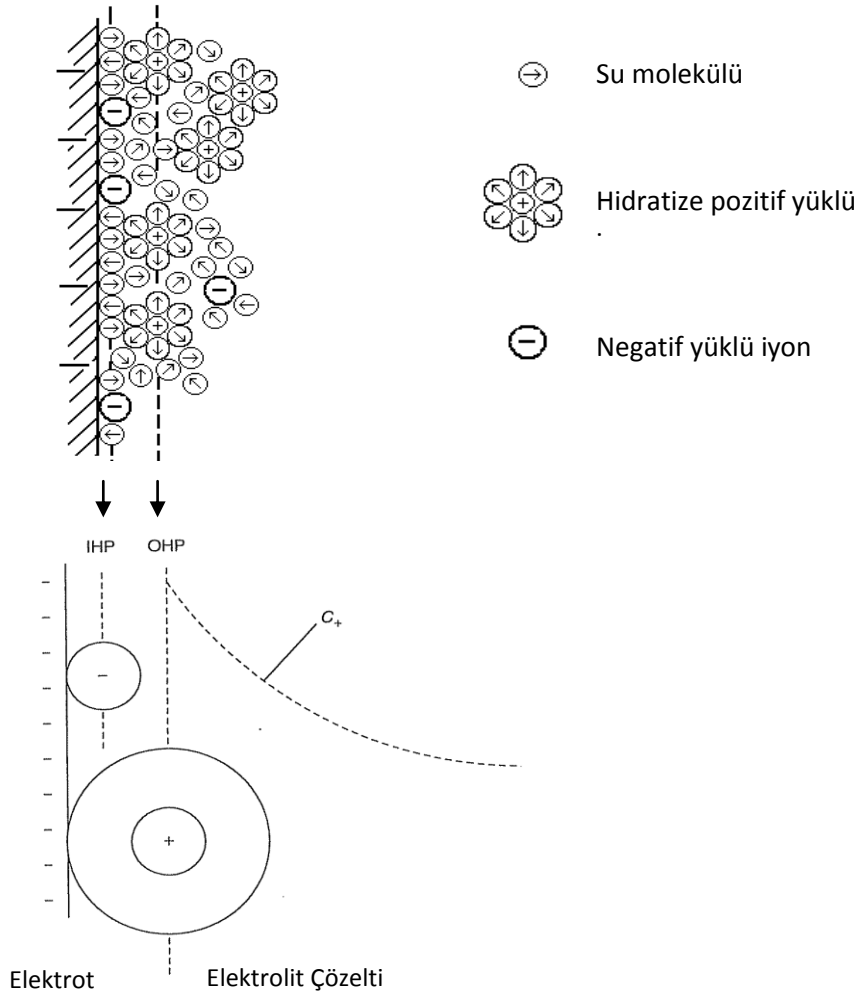
#### **Sorular**

1. Polimer türlerini yazınız.
2. Isısal davranışlarına göre polimerlerin özelliklerini açıklayın.
3. Polimerlerin elde edilmiş reaksiyonlarını yazınız.
4. Polimer verimi zamanla ve başlatıcı oranlarıyla nasıl değişir?

# ELEKTROLİZ

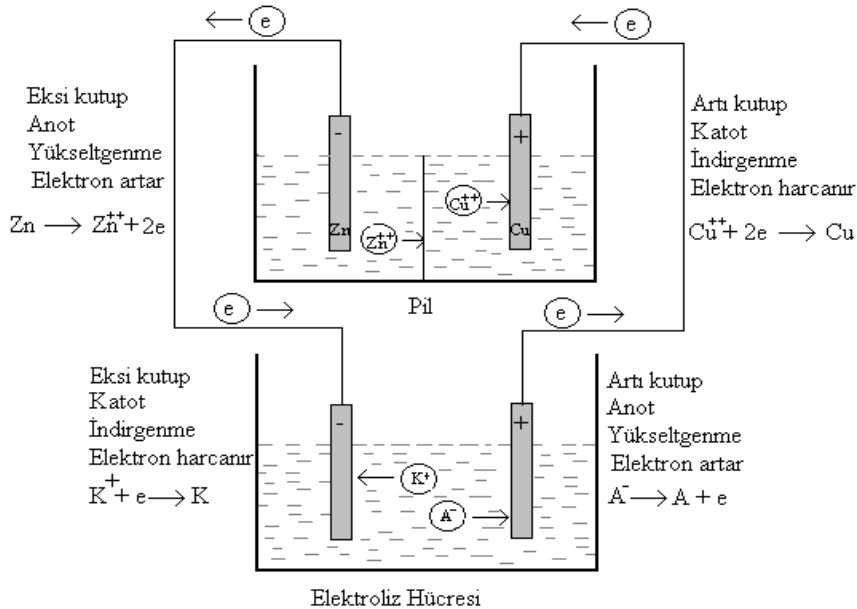
## Teorik Bilgi

Elektrokimyasal tepkimeler metal/çözelti ara yüzeyinde, elektron aktarımı ile gerçekleşen redoks tepkimeleridir. Elektrolit çözeltideki iyon veya moleküller yoğun elektriksel çift tabakaya (elektrot ile OHP arası) difüzyonla gelerek elektrot yüzeyinde adsorplanır ve elektrokimyasal tepkimelerin meydana gelmesine neden olurlar (Bockris ve ark., 1977; Vielstich ve ark., 2003).



Şekil 1. Elektrot/elektrolit ara yüzeyinin şematik gösterimi. IHP: İç Helmholtz Tabakası, OHP: Dış Helmholtz Tabakası, C<sub>+</sub> : Spesifik adsorplanamayan pozitif yüklü iyonun derişimi (Bockris ve ark., 1977, Vielstich ve ark., 2003).

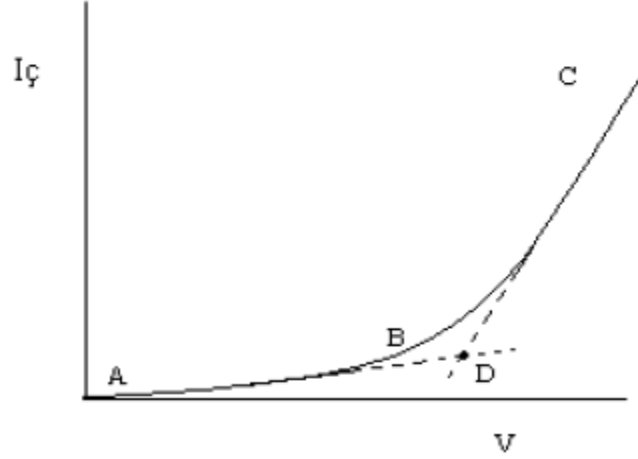
Bu tepkimeler üç ana başlık altında incelenebilir, bunlar pil, elektroliz ve korozyon tepkimeleridir. Bu sistemlerde yükseltgenmenin gerçekleştiği yarı hücre anot, indirgenmenin gerçekleştiği ise katottur. Pil sistemlerinde istemli bir kimyasal tepkime yoluyla kimyasal enerji, elektriksel enerjiye dönüşürken, elektrolizde anot ve katotta kendiliğinden gerçekleşmesi mümkün olmayan kimyasal reaksiyonlar enerji kullanarak gerçekleştirilir. Korozyon ise pil sistemi gibi işleyen "istemli" fakat elektrokimyasal tepkimeler sonucunda enerji üretmeyen bir sistemdir. Korozyon, metallerin çevreleriyle kimyasal ve/veya elektrokimyasal tepkimeye girerek bozulması olayıdır. Şekil 2'de görüldüğü gibi pil ile elektroliz hücrelerini birbirine bağlayarak pilde üretilen enerji elektroliz hücreinde tüketilir. Pilde (-) kutuplu elektrot anot olup, burada çinko metali yükseltgenerek çözeltilmeye geçmektedir. Elektroliz hücreinde (-) kutuplu elektrot katot olup pilin (-) kutuplu anotuna bağlanarak pil ve elektroliz sistemi birleştirilirse pilin anotunda üretilen elektronlar elektroliz sisteminin katodunda kullanılır. Pilde (+) kutuplu elektrot katottur ve bakır iyonları elektron alarak indirgenmektedir. Elektroliz hücreinde ise (+) kutuplu elektrot anottur ve çözeltilmeye uğruşmaktadır. Pilde elektron vererek yükseltgenen iyonlar elektrot üzerinde elektron birikimi oluşturur bu fazla elektronlar iletken bir tel ile elektroliz hücreğine bağlanırsa elektronlar elektroliz tarafından kullanılabilir. Pil tarafından üretilen enerji elektrolizde anodik ve katodik olayları gerçekleştirmek üzere harcanır.



Şekil 2. Pil ve elektroliz sistemleri

### Ayrışma gerilimi ve aşırı gerilim

Elektrolit çözeltisi içerisinde sürekli bir ayrışmayı sağlamak üzere iki elektrot arasına uygulanması gereken minimum potansiyel, ayrışma gerilimi olarak tanımlanır. Tersinir ayrışma gerilimi ile tersinir pil potansiyeli mutlak değer olarak birbirine eşittir. Tersinir ayrışma gerilimi basitçe  $E_{\text{ter.a.g.}} = E_A - E_K$  bağıntısı ile hesaplanır.



Şekil 3. Akım-potansiyel eğrisi yardımıyla ayrışma geriliminin belirlenmesi

İki elektrot tekniği ile ayrışma gerilimini belirlemek için elektroliz hücresine doğru akım kaynağından 0.0 V'tan itibaren 0,1 V aralıklarla artan potansiyel uygulanır. Her potansiyel artışında devreden geçen akım not edilir. Okunan akım değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen eğrinin doğrusal kısımlarının kesim noktasından ayrışma gerilimi belirlenir (A-D ve C-D eğrileri). Akım altındaki elektrodun potansiyelinin denge potansiyelinden sapmasına aşırı gerilim denir ( $\eta = E_i - E_d$ ). Aşırı gerilim, ayrışma geriliminin tersinir değeri ile deneysel değeri arasındaki farktır. Aşırı gerilim; aktivasyon ( $\eta_{Ea}$ ), direnç aşırı gerilimi ( $\eta_D$ ), derişim aşırı gerilimi ( $\eta_C$ ), vb. birçok nedenden kaynaklanmaktadır ( $\eta = \eta_A + \eta_{Ea} + \eta_C$ ) (Bockris ve Reddy, 1977; Üneri, 1978).

Aşırı gerilim metale, elektrolite, elektrolitin derişimine, metal ve elektrolit içerisindeki katkı maddelerine, uygulanan akım yoğunluğuna, sıcaklığa vb. bağlıdır.

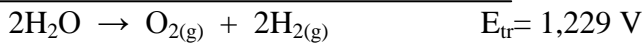
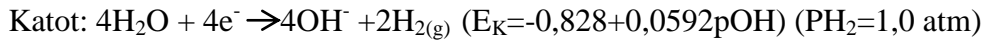
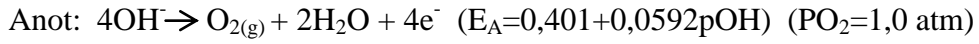
Elektrotlarda değişikliğe uğrayan madde miktarı ile devreden geçen akım miktarı arasındaki ilişki "Faraday Yasaları " ile açıklanır. Bunlar, 1834 yılında Michael Faraday tarafından yayımlanan, elektroliz olayındaki madde-elektrik ilişkisini açıklayan elektrokimya yasalarıdır.

1. Bir elektroliz sistemind, elektrotlarda deği,şikliğe uğrayan madde miktarı devreden geçen elektrik miktarı ile doğru orantılıdır.

2. Aynı bir elektrik miktarı elektrotlarda aynı eşdeğer miktarlarda madde dönüşümüne neden olur.

Alkali ve asidik ortamlarda suyun elektrolizi ile meydana gelen, elektrokimyasal reaksiyonlar incelenecek olursa;

Alkali ortamda suyun elektrolizi ile meydana gelen, elektrokimyasal reaksiyonlar;



Faraday kanunlarına göre, her bir amper saatte 0,037 g H<sub>2</sub> ve 0,296 g O<sub>2</sub> açığa çıkar **(İspatlayınız\*)**. Suyun elektrolizi için, normal basınç ve sıcaklıkta, ideal olarak 1,229 Volt yeterlidir. Ancak aşırı gerilimden dolayı daha büyük potansiyeller uygulanmalıdır.

\* Uluslararası SI birim sisteminde 1 coulomb, 1,11800 mg gümüş ayıran elektrik olduğuna göre, 1 eşdeğer gram gümüş ayırmak için gerekli elektrik miktarının 107,800/ 1,11800 = 96496 coulomb olduğu hesaplanır. Bu miktara 1 Faraday denir.

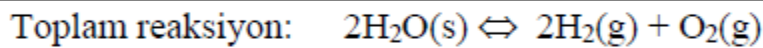
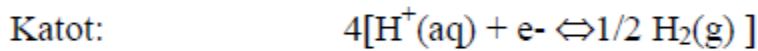
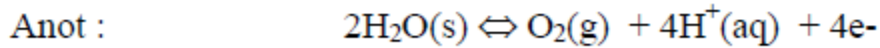
1 Faraday = 6,02.1023 elektron = 1mol elektron = 96500 coulomb (C)

1 Coulomb = 1 amperlik akımın 1 saniyede geçmesiyle oluşan elektrik miktarıdır = 1 amper.s

1 Amper = 1 coulomb/s

Q (coulomb) = I (Amper). t(s)

Asidik ortamda suyun elektrolizi ile meydana gelen, elektrokimyasal reaksiyonlar;



$$E_A = E^0 + \frac{0,0592}{4} \log(P_{O_2} \cdot [H^+]^4)$$

$$E_A = 1,229 - 0,0592 pH$$

$$E_K = E^0 - \frac{0,0592}{4} \log\left(\frac{P_{H_2}}{[H^+]^4}\right)$$

$$E_K = 0 - 0,0592 pH$$

$$E = E_K - E_A = 1,229 V$$

## Deney

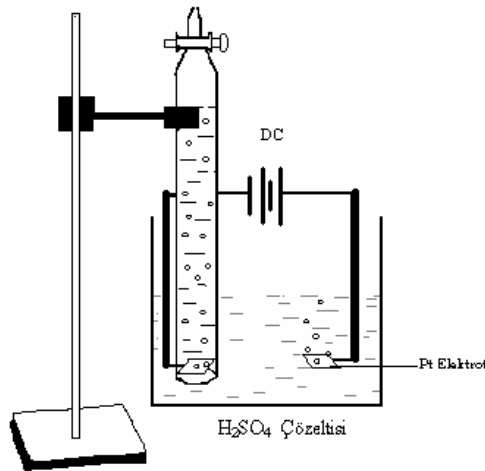
### Kullanılan Alet ve Kimyasallar

250 mL lik beher, 1 M 500 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, büret, doğru akım kaynağı, ampermetre, platin elektrotlar.

### Yapılışı

#### 1. Ayrışma Geriliminin Belirlenmesi

Şekil 4'teki deney düzeneği kurulur 500 mL'lik bir behere yaklaşık 250 mL 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi koyulur. Çözelti içerisine karşılıklı 2 platin elektrot yerleştirilir. Doğru akım kaynağından 0,0 V'tan itibaren başlayarak 3,0 V'a kadar potansiyel 0,1 V aralıklarla arttırılarak uygulanır. Her 0,1 V potansiyel arttırıldığında devreden geçen akım avometreden okunur. Ölçülen akım değerleri potansiyele karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen grafiğin doğrusal kısımlarının kesiştiği noktadan ayrışma gerilimi belirlenir.



Şekil 4. Elektroliz sistemi deney düzeneği

## 2. Hidrojen verimi

Şekil 4'deki deney düzeneği kurulur. Katotta oluşan hidrojen gazının hacmini ölçmek için, katot üzerine içerisine elektroliz edilecek çözelti koyulmuş bir büret şekilde görüldüğü gibi ters çevrilerek yerleştirilir. Platin elektrotlar arasına belirli bir süre boyunca 3,0 V potansiyel uygulanır. 5 dakika ara ile devreden geçen akım değeri ve büret içerisinde toplanan gazın hacmi not edilir. Bu süre sonunda bürette toplanan gazın hacmi ölçülür. Çalışılan ortamın sıcaklığı termometre ile ölçülür. Sistemden geçen akımın ortalama değeri hesaplanır.

### Sonuçların Değerlendirilmesi

- 1) Elde edilen akım-potansiyel grafiğinden ayrışma gerilimi belirlenir. Bu değer tersinir ayrışma geriliminden çıkarılarak aşırı gerilim hesaplanır.
- 2) Büret içerisinde hidrojen gazı ile birlikte su buharı da olduğundan saf hidrojen hacmini belirlemek için basınç düzeltmesi yapılır.

$$P_{H_2} = P_T - P_{SU}$$
$$V_{H_2(deneysel)} = \left( \frac{P_{H_2}}{P_T} \right) \times V_{Ölçülen}$$

Burada,  $P_T$  Çalışılan ortamın toplam basıncı;  $P_{H_2}$  hidrojen kısmi basıncı,  $P_{su}$  çalışılan ortamdaki suyun buhar basıncını ifade eder. Faraday yasalarından yararlanarak teorik olarak oluşması gereken hidrojen gazı hacmi hesaplanarak verim hesaplanır. Bunun için belirli bir süre boyunca sistemden geçen yük miktarı hesaplanır.

$$Q = I.t$$

Faraday yasalarına göre sistemden 96500 C yük geçtiğinde bir eşdeğer mol madde değişime uğrar. Buna göre sistemden Q yükü geçtiğinde kaç mol hidrojenin oluştuğu hesaplanarak çalışılan koşullardaki hidrojen gazının teorik hacmi hesaplanır.



**Tablo 1.** Değişik sıcaklıklarda  $P_{su}$  değerleri

T (°C)	$P_{H_2O}$ (mmHg)	T (°C)	$P_{H_2O}$ (mmHg)
20	17,535	26	25,209
21	18,650	27	26,739
22	19,827	28	28,349
23	21,068	29	30,043
24	22,377	30	31,824
25	23,756	40	55,324

### Sorular

1. Aşırı gerilim nedir ve nelerden kaynaklanır? Nasıl düşürülebilir?
2. Suyun tersinir ayrışma gerilimi nedir? Deneysel değerle aynıdır? Değilse neden?
3. Aşırı gerilimin küçük veya büyük olmasının avantaj ve dezavantajlarını tartışınız?
4. Elektroliz nedir? Ne amaçla yapılır? Endüstride ve günlük yaşamda kullanımına örnekler veriniz.
5. 0,1 M  $CuSO_4$  çözeltisi platin elektrotlar arasında 2 saat boyunca 20 mA akım uygulanarak elektroliz ediliyor. Buna göre;
  - a) Elektrotlarda gerçekleşecek reaksiyonları yazınız.
  - b) Açığa çıkan gazın normal koşullardaki hacmini hesaplayınız.
6. Faraday yasalarını açıklayınız.

## CAM ELEKTROT İLE AKTİFLİK KATSAYISININ BELİRLENMESİ

### Teorik Bilgi

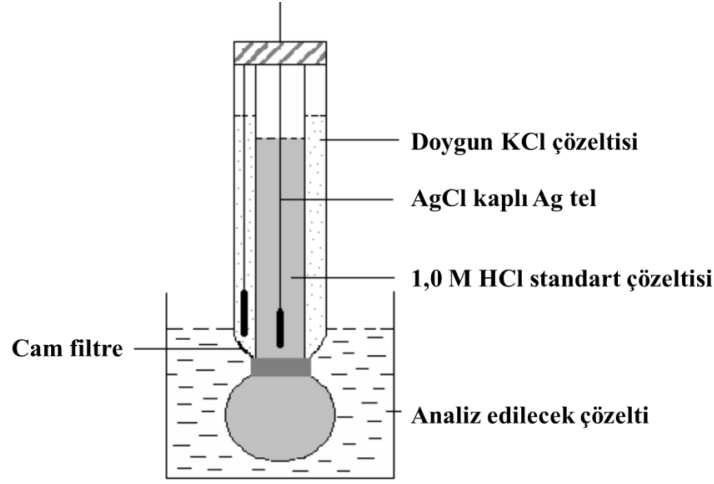
İyon-iyon etkileşimleri nedeniyle oluşan iyon bulutuyla çözünmüş haldeki iyonlardan beklenen etkilerin azalmasını Debye-Hückel bir model oluşturarak açıklamıştır. Tasarlanan modele göre, çözelti içerisindeki iyonların biri referans alınmış ve bu referans iyon etrafında ters yüklü iyonların toplanması sırasında yapılan elektriksel iş hesaplanmaya çalışılmıştır. Bu modele göre, elektriksel kuvvet merkezdeki iyonla yaklaştıkça artmakta uzaklaştıkça azalmaktadır. Merkez iyonun hemen dolayından başlayıp, gittikçe artan uzaklığa bağlı olarak bir yük yoğunluğu ifade edilebilir. Birim hacimde bulunan pozitif ve negatif yüklerin toplam yük yoğunluğunu oluşturur. Ancak çözelti içerisindeki katyon ve anyonlar yarıçaplarının farklı olması nedeniyle solvasyon dereceleri aynı değildir. Aynı zamanda farklı iyonların çözücü moleküllerinin sokulması farklı olur. İyonların ölçülen etkinlerinin ortalama olarak ifade edilebilmenin yolu, derişim ve aktiflik kavramlarının birbiri ile ilişkilendirerek çözünmüş iyonun etkin kısmı ifade edilebilir. Çözeltinin etkin iyon derişimine **aktiflik ( $\alpha$ )**, derişimin aktif olan kesrine ise **aktiflik katsayısı ( $\gamma$ )** denir.

$$\text{Aktiflik katsayısı } (\gamma) = \text{Aktiflik } (\alpha) / \text{Derişim } (m)$$

Aynı elektrolit için aktiflik katsayısı, elektrolitin derişimi bağlıdır ve çözelti derişimi değıştikçe aktiflik katsayısı da değışir. Çözelti seyreltikçe aktiflik katsayısı ( iyonlar arasındaki etkileşim azaldığından ) 1'e yaklaşır. Bununla birlikte ancak sonsuz seyreltik çözeltilerde aktiflik katsayısı 1 olur.

Potansiyometrik yöntemle elektrolitlerin aktifliği ve aktiflik katsayısı belirlenebilir. Cam elektrot  $H^+$  iyonuna göre tersinirdir ve çözeltilerin pH ölçümlerinde kullanılan yaygın bir elektrottur. Cam elektrot ile çözelti ara yüzeyinde  $H^+$  iyonları alış verişı gerçekleşmekte ve çözeltideki  $H^+$  iyonlarının derişimine bağlı olarak bir potansiyel fark oluşmaktadır. Aynı çözelti içerisine daldırılan cam elektrot ve referans elektrot arasındaki potansiyel farkın  $H^+$  iyonu aktifliği ile logaritmik değışmesinden faydalanarak çözeltilerinin pH'sı belirlenebilir.

pH-metrelerde kullanılan elektrotlarda, cam elektrot ile referans elektrotu tek bir elektrotta birleştirilmiştir. Elektrot analiz edilecek çözeltilere daldırıldığında camın iç ve dış yüzeyleri arasında oluşan potansiyel fark bir referans elektrot kullanılarak ölçülebilir. Referans elektrotunun bulunduğu kısım cam elektrottan ayrılmıştır. Referans elektrotu ile analiz edilecek çözelti arasında teması sağlayan ve sadece iyon geçişine izin veren ince bir cam filtre bulunur (Şekil 1).

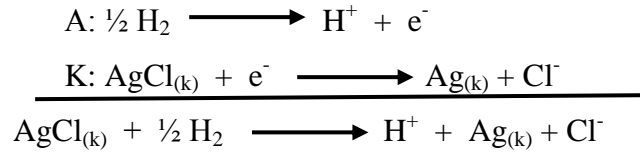


Şekil 1. pH metre

Örneğin derişimi  $m$  olan HCl çözeltisinin aktiflik katsayısını bulmak istersek,  $Pt, H_2 | H^+$  elektrodu ile  $Ag, AgCl | Cl^-$  elektrotundan meydana gelen bir pil oluşturulur.



Şemadan görüldüğü gibi, pilin elektrotlarından biri elektrolitin anyonuna, diğeri kationuna göre tersinirdir. Bu pillerde difüzyon potansiyeli bulunmadığından ölçülen EMK doğrudan elektrotlar arasındaki potansiyel farkını verir ve bundan yararlanarak elektrolitlerin doğru olarak aktiflik katsayıları ve standart elektrot potansiyelleri belirlenebilir. Bu pilin yarı tepkimeleri ve toplam tepkime;



şeklindedir.

$$\text{Pil gerilimi için: } E_{AgCl/Ag} = E^0_{AgCl/Ag} - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \quad (2)$$

$$E_{cam} = E^0_{cam} - \frac{RT}{F} \ln \frac{P_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}} \quad (3)$$

$$E_{pil} = E_{AgCl/Ag} - E_{cam} = (E^0_{AgCl/Ag} - E^0_{cam}) - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} a_{Cl^-} \quad (4)$$

$$E_{pil} = E^0_{pil} \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} a_{Cl^-} \quad (5)$$

şeklinde yazılabilir.

HCl çözeltisinde eşdeğer miktarda H<sup>+</sup> ve Cl<sup>-</sup> iyonları bulunduğundan  $\alpha_{H^+} = \alpha_{Cl^-} = m \cdot \gamma_{\pm}$  yazılabilir. Burada m molal derişim olup bu değer (5) denkleminde yerine konulursa ve

$$2,303xRT/F = k \quad \text{olarak yazılırsa,}$$

$$E_{pil} = E^0_{pil} - k \log(m \cdot \gamma_{\pm})^2 \text{ ya da} \quad (6)$$

$$E_{pil} = E^0_{pil} - 2k \log(m \cdot \gamma_{\pm}) \quad \text{eşitliği bulunur} \quad (7)$$

(1) pilinde m = 0,1 olduğu, yani cam elektrotun içindeki çözelti ile batırıldığı çözeltinin pH'larının eşit olduğu durumda cam üzerinde teorik olarak hiçbir potansiyel ölçülmemelidir. Fakat cam çeperin iki yüzeyi hiçbir zaman tam özdeş değildir dolayısıyla, iki yandaki çözeltilerde H<sup>+</sup> iyonu etkinliği tamamen aynı olsa dahi, çözeltilerden çepere geçişte bir potansiyel atlaması görülür. Buna **asimetri potansiyeli** denir. Bu potansiyeli denklemlerden uzaklaştırmak için elektrotlar önce m<sub>1</sub> sonra m<sub>2</sub> olan iki ayrı HCl çözeltisine batırılır. Elde edilen bu pilin EMK'ları sırasıyla,

$$E_{pil} = E^0_{pil} - 2k \log(m_1 \cdot \gamma_1) + E_{As}$$

$$E_{pil} = E^0_{pil} - 2k \log(m_2 \cdot \gamma_2) + E_{As}$$

Burada E<sub>As</sub>, asimetri potansiyellerini göstermektedir. Bu iki pilin EMK ları arasındaki fark alınırsa E<sub>As</sub> değerleri birbirini götürür ve

$$\Delta E = - 2k \log(m_2 \cdot \gamma_2) + 2k \log(m_1 \cdot \gamma_1) \quad (8)$$

eşitliği bulunur. Bütün ölçüm ve hesaplamalarda birinci m<sub>1</sub> konsantrasyonundaki HCl ile elde edilen pil aynı alınırsa;

$$2k \log(m_1 \cdot \gamma_1) = E^0$$

yazılabilir ve (8) eşitliği,

$$\Delta E = E^0 - 2k \log(m_2 \cdot \gamma_2) \quad (9)$$

şeklını alır.

**Derişik elektrolitler** için, aktiflik katsayısının derişime bağıllığı aşağıdaki gibi verilir,

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A \cdot Z_+ Z_- \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}} + b \cdot I \quad (10)$$

Burada A ve B çözelti ortamına ve aynı zamanda da sıcaklığa bağı fiziksel sabitlerdir.

$$A = 0,5084$$

$$B = 0,33 \times 10^8$$

a = 4,5 × 10<sup>-8</sup> sulu çözeltilerde anyon ve katyonun birbirine en çok yaklaşabildiği mesafedir.

$$b = \text{Derişik çözeltiler için tuz sabiti ( } C > 0,1 \text{ )}$$

Z= İyon değeri

I = İyonik kuvvet

HCl, 1-1 tipi bir elektrolit olduğu için  $Z_+ = Z_- = 1$  dir. Buna göre 10 bağıntısı yeniden düzenlenirse;

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{-A\sqrt{I}}{1+B.a\sqrt{I}} + b.I \quad (11)$$

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i \cdot z_i^2$$

denklemi elde edilir. (9) denklemi düzenlenir ve  $\gamma_2$  yerine ortalama değeri olan  $\gamma_{\pm}$  değeri yerine konulursa ,

$$\Delta E = E^0 - 2k \log(m_2) - 2k \log(\gamma_{\pm}) \quad (12)$$

$$\Delta E = E^0 - 2k \log(m_2) - 2k \left( \frac{-A\sqrt{I}}{1+B.a\sqrt{I}} \right) - 2.k.b.I \quad (13)$$

$$\Delta E = E^0 - 2k \log(m_2) + \frac{2k A\sqrt{I}}{1+B.a\sqrt{I}} - 2.k.b.I \quad (14)$$

$$\Delta E + 2k \log(m_2) - \frac{2k A\sqrt{I}}{1+B.a\sqrt{I}} = E^0 - 2.k.b.I \quad (15)$$

**ybm x**

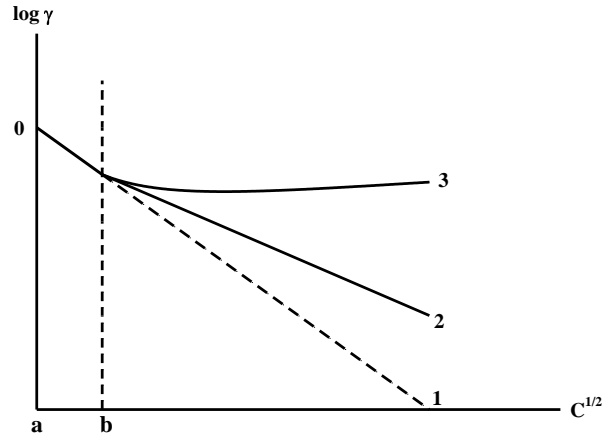
denklemi elde edilir. Değişik konsantrasyonlarda  $\Delta E$  değerleri ölçülerek bu denklemin sol tarafı (y) hesap edilir. Bulunan bu değerler ile I arasında grafik çizilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden b ve ordinat eksenini kestiği noktadan (kayma b)  $E^0$  bulunur.

Elde edilen  $E^0$  kullanılarak (9) bağıntısı yardımıyla  $m_2$  derişimli çözelti için  $\Delta E$  ölçülüp  $\gamma_2$  hesaplanır. (Deneyde molal derişim yerine molar derişim kullanılacaktır.)  $H^+$  iyonuna göre tersinir elektrot olarak  $Pt, H_2 | H^+$  elektrotu yerine daha kullanışlı olan cam elektrot da alınabilir. Bu durumda  $H^+$  iyonlarına göre tersinir olan elektrot cam elektrottur ve pil şeması aşağıdaki gibidir;



**Seyreltik çözeltilerde** Debye-Hückel Limit yasası, iyonun boyutsuz olduğunu varsayarak iyonun daha küçük boyutlu olması imkansız olduğunu ifade etmektedir. Elektriksel alan şiddetinin oluşmasında iyonun yükü önemlidir ve büyük değerlikli iyonların iyonların çözeltide Limit yasasına uygulanabilmesi için derişimin çok küçük olması gerekir. NaCl, KNO<sub>3</sub> gibi 1-1 elektrolitlerin çözeltilerinde Limit yasasının uygulanabileceği

derişim sınırı  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  M iken  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$  gibi, 1-2, 3-1, ya da 3-2 türden elektrolitlerde bu sınır  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  gibi daha düşüktür.



Şekil 2. İyon değerkleri farklı olan tuz çözeltilerinde gözlemlenen aktiflik katsayılarının Debye-Hückel limit yasasından beklenen değerklerle kıyaslaması

Debye-Hückel limit yasası yarı logaritmik skalada doğrusal olup, şematik olarak 1 doğrusuyla gösterilmektedir. 2 eğrisi değerkli düşük iyonlardan oluşan bir tuz çözeltisi için, 3 eğrisi daha büyük değerkli iyonların oluşturduğu tuz çözeltisi için çizilmiş eğriyi göstermektedir. Şekil 1.2 den görüldüğü gibi derişimi çok küçük olduğu yerde (a-b aralığında) aktiflik katsayısı belirlenen değerkleri limit yasasından beklenen değerklerle uyumaktadır.

## Deney

### Kullanılan Alet ve Kimyasallar

pH-metre, pHelektrotu, 50mLlik beher, 100 mLlik balon joje, 500 mL 0,1 M HCl ayarlı çözeltisi (HCl çözeltisi nasıl ayarlanır öğreniniz).

### Yapılışı

0,1 M ayarlı HCl çözeltisi seyreltilerek 0,08 ; 0,06 ; 0,04 ; 0,02 ve 0,01 M derişimlerde 100 mL çözeltiler hazırlanır. Elektrotlar aynı derişimdeki çözelti ile yıkanarak behere daldırılır ve dengeye gelmesi için 10 dk. beklendikten sonra EMK ölçülür. Bu işlem 0,1 M HCl çözeltisinden başlamak üzere hazırlanan tüm çözeltiler için tekrarlanır.

### Sonuçların Değerlendirilmesi

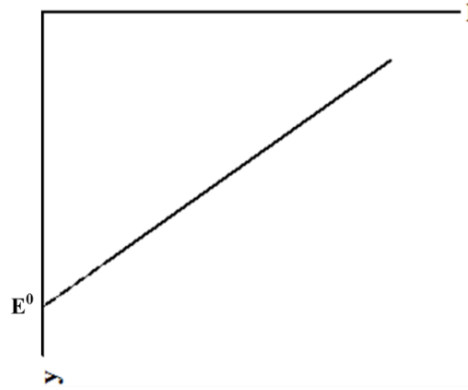
0,1 M HCl için ölçülen EMK ile diğer çözeltiler için ölçülen EMK leri arasındaki farklar hesaplanır:  $\Delta E = E_1 - E_x$

Her derişim için;

$$\Delta E + 2k \log(m_2) - \frac{2k A \cdot \sqrt{I}}{1 + B \cdot a \sqrt{I}} = y \text{ de\u011ferleri bulunur.}$$

Derişim	Okunan Potansiyel	$\Delta E = E_1 - E_x$
0,1	$E_1 =$	
0,08	$E_2 =$	
0,06	$E_3 =$	
0,04	$E_4 =$	
0,02	$E_5 =$	
0,01	$E_6 =$	

y değeri ile iyonik Şiddet I arasındaki grafik çizilir. Elde edilen doğrunun kayması (15) denkleminde göre  $E^0$  a eşit olacaktır.



Elde edilen  $E^0$  değeri  $\Delta E = E^0 - 2k \log(m_2 \cdot \gamma_2)$  denkleminde yerine konarak, her derişim ( $m_2$ ) için,  $\gamma_2$  aktivite katsayısı hesaplanır.

### Sorular

1. Aktiflik kavramı neden ortaya çıkmıŐtır?
2. Debye-Hückel Limit yasası nedir? Ne zaman kullanılır?
3. Kurşun iyodat  $Pb(IO_3)_2$  ile doyurulmuŐ 0,005 M  $KIO_3$  çözeltisindeki  $Pb^{+2}$  iyonlarının etkinliği 25 °C de  $1,3 \times 10^{-8}$  M olarak belirlenmiŐtir. Kurşun iyodatın ;  
**a)** çözünürlük çarpımını **b)** saf sudaki çözünürlüğünü hesaplayınız.
4. pH elektrodunun özelliklerini dikkate alarak kullanımında dikkat edilmesi gereken hususlar nelerdir.

## İLETKENLİĞİN DERİŞİM VE SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ VE ASETİK ASİTİN $K_a$ SABİTİNİN BELİRLENMESİ

### Teorik Bilgi

İyonik bir çözeltiye daldırılmış iki elektrot arasında bir elektriksel potansiyel fark uygulandığı zaman bir akım meydana gelir. Böyle bir çözeltinin iletkenliği, pozitif iyonların negatif elektroda (katot) ve negatif iyonlarında pozitif elektroda (anot) doğru hareketinden dolayıdır. Bir iyonik çözeltinin iletkenliği, viskozitedeki azalma ve iyonların kinetik hareketlerinin artmasından dolayı, artan sıcaklıkla artar. Bu durum metallerin iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi ile ters bir sonuçtur. Çünkü, metallerin iletkenliği artan sıcaklıkla azalır. Bunun sebebi, elektronların termal etki sonucu kazandığı çapraz hareketlilik ve bu hareketliliğin sonucunda elektronların akışını zorlaştırmasıdır.

Bir iletkenin elektriksel direnci,  $R$ , iletkenin uzunluğu,  $l$  ile doğru, kesit alanı ( $A$ ) ile ters orantılıdır. Yani ;

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Bu eşitlikte  $\rho$ ; öz direnç olup bir sabittir. Elektrik iletimi ( $G$ ) direncin tersi, öziletkenlik ( $\kappa$ ) ise öz direncin tersidir. Elektrik iletimi birimi  $\Omega^{-1}$  veya özel olarak siemens (S) dir. Öziletkenliğin birimi ise  $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$  veya özel olarak mhos ( $S \cdot m^{-1}$ ) dur.

$$G = \frac{1}{R} \text{ ve } \kappa = \frac{l}{R \cdot A} = \frac{1}{\rho}$$

Bir elektrolit çözeltinin iletkenliği, genellikle iletkenlik hücresi kullanılarak ölçülür.  $l/A$  oranı elektrotların etkin alanına bölümünü, elektrotlar arasındaki etkin uzaklığı temsil eder ve hücre sabiti,  $K$  olarak adlandırılır.

$$K = R \cdot \kappa$$

Hücre sabitinin değeri, her hücre için iletkenliği bilinen bir çözelti ile kalibrasyon yapmak suretiyle belirlenir.

Bir elektrolit çözeltisinin iletkenliği, artan konsantrasyonla artar ve belli bir maksimumdan sonra konsantrasyonla orantılı şekilde azalır. Bu nedenle elektrolit iletkenliğini molar iletkenlik ( $\Lambda$ ) olarak ifade etmek daha uygundur.

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

(molar iletkenlik: aralarında 1 m uzaklık olan iki elektrot arasında 1 mol elektrolit içeren çözeltinin iletkenliğidir.)

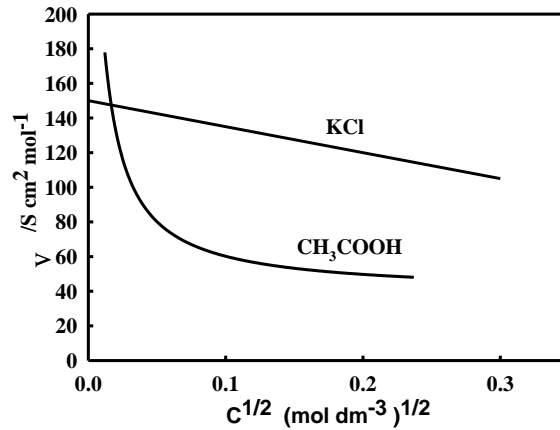


Kuvvetli elektrolitlerde molar iletkenlik,  $(C)^{1/2}$  ile çizgisel değişir. Çözeltinin sonsuz seyreltik olduğu koşullarda molar iletkenlik  $\Lambda^0$  sınır molar iletkenlik değerine ulaşılır. Kohlrausch, bu durumu dikkate alarak aşağıdaki ampirik bağıntıyı önermiştir.

$$\Lambda = \Lambda^0 - k(C)^{1/2}$$

bu bağıntıda, k, deneysel sabittir. Kuvvetli bir elektrolitin  $\Lambda^0$  değeri,  $\Lambda - (C)^{1/2}$  grafiği sıfır derişime ekstrapole etmek suretiyle elde edilebilir. Bu değer tam iyonlaşma ve iyonik etkileşmelerin olmadığı koşullardaki elektrolitin molar iletkenlik değerine karşılık gelir.

Zayıf bir elektrolit için  $\Lambda$ ın sıfır derişime ekstrapolasyonunun güvenilir bir  $\Lambda^0$  değeri vermesi pratik olarak mümkün değildir. Çünkü sıfır derişim dolayında iyonlaşma derecesinde hızlı artışlar meydana gelmektedir. Bundan dolayı böyle elektrolitler için  $\Lambda_0$  ın tayininde alternatif bir metodun uygulanması gerekmektedir.



Şekil 1. KCl ve CH<sub>3</sub>CHOOH çözeltilerinin derişimin kareköküne karşı sınır molar iletkenliğinin değişimi.

Birçok kuvvetli elektrolitin sınır molar iletkenlikleri, Tablo 1 de verilmiştir. Zayıf elektrolitlere ait değerler de bu tablodaki değerler kullanılmak suretiyle elde edilebilir.

Tablo 1. Kuvvetli elektrolitlerin sınır molar iletkenlikleri

Madde	$\Lambda^0 / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	Madde	$\Lambda^0 / S \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
HCl	426,16	KNO <sub>3</sub>	144,96
LiCl	115,03	NaOH	247,80
NaCl	126,45	MgCl <sub>2</sub>	129,40
KCl	149,86	CaCl <sub>2</sub>	135,8
NaNO <sub>3</sub>	121,55	BaCl <sub>2</sub>	139,0
KI	150,38	CH <sub>3</sub> COONa	91,0
NaI	126,94		

Katyon	H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	1/2Mg <sup>+2</sup>
$u_+ / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \times 10^{-4}$	36,4	5,20	7,62	4,75
$\Lambda^0 / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	349,8	50,11	73,52	53,0

Anyon	OH <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1/2SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	CH <sub>3</sub> COOH
$u_+ / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1} \times 10^{-4}$	20,05	7,90	7,40	8,27	3,80
$\Lambda^0 / \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$	197,6	76,34	71,44	80,0	40,9

### Ayrı ayrı İyonik Türler İçin Sınır İyonik Molar İletkenlikler

Bir elektrolitin sınır molar iletkenliği çözeltideki ayrı ayrı iyonların her birinin katkısından oluşur. Bu noktayı göstermek için, aşağıdaki sulu elektrolit çiftlerine ait Tablo 1 de  $\Lambda^0_{298}$  değerleri arasındaki farklar dikkate alınabilir.

KCl	149,86	KNO <sub>3</sub>	144,96	KI	150,38
NaCl	126,45	NaNO <sub>3</sub>	121,55	NaI	126,94
	23,41		23,41		23,44

Yukarıdaki çiftlerden herbirinde ortak bir anyon mevcut olduğundan; sabit fark K<sup>+</sup> ve Na<sup>+</sup> iyonlarının elektrolitlerinin  $\Lambda^0$  a katkıları arasındaki farkı temsil eder.  $\Lambda^0_+$  ve  $\Lambda^0_-$  sırasıyla katyon ve anyonun sınır molar iletkenlikleri ise, bir elektrolitte toplam molar iletkenlik (Kohlrausch bağımsız iyon taşınım kanunu) aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$\Lambda^0 = \Lambda^0_+ + \Lambda^0_-$$

Zayıf elektrolitlerin sınır molar iletkenlikleri doğrudan ölçülemez. Fakat Kohlrausch kanununun kullanımı ile dolaylı olarak belirlenebilir;

a) İyonların bilinen sınır molar iletkenlik değerlerinin toplanmasıyla; Örneğin,

$$\Lambda^0_{\text{H}^+} = 349,8 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ ve } \Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 40,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} (298 \text{ K})$$

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda^0_{\text{H}^+} + \Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 349,8 + 40,9$$

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 390,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

b) Kuvvetli elektrolitlerin bilinen değerlerinden;

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda^0_{\text{H}^+} + \Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-}$$

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda^0_{\text{HCl}} + \Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COONa}} - \Lambda^0_{\text{NaCl}}$$

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \Lambda^0_{\text{H}^+} + \Lambda^0_{\text{Cl}^-} + \Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COO}^-} + \Lambda^0_{\text{Na}^+} - \Lambda^0_{\text{Na}^+} - \Lambda^0_{\text{Cl}^-}$$

$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 436,16 + 91,0 - 126,45$$

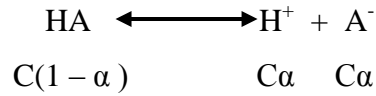
$$\Lambda^0_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 390,7 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

**İlekenlik Üzerine Sıcaklığın Etkisi:** Bütün elektrolitlerin iletkenliği sıcaklıkla artar.  $\Lambda^0$ ın sıcaklığa bağılılığı aşağıdaki gibi verilebilir.

$\Lambda^0(t) = \Lambda^0(25^\circ\text{C})[1 + \beta(t - 25)]$  bir sabit olup tuzlar için 0,022-0,025 ve asitler için 0,016-0,019 arasındadır.

### **Zayıf Bir Asidin Ayrışma Sabitinin Bulunması:**

Zayıf bir asidin iyonlaşma dengesi aşağıdaki eşitlikle verilebilir,



$[\text{HA}] = \text{C}(1 - \alpha)$  ve  $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] = \alpha\text{C}$

Burada  $\alpha$ , iyonlaşma derecesini göstermektedir.

Seyrelme ile iyonların hızının değişmediği kabul edilerek,  $\Lambda$ ın mevcut iyon sayısının bir ölçüsü olduğu söylenebilir. Konsantrasyon cinsinden ayrışma sabiti ( $K_a$ ) aşağıdaki eşitlikle verilmektedir.

$$K_a = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)}\text{C}$$

Bu eşitlik Ostwald seyreltme yasası olarak da bilinmektedir. Seyreltme arttıkça, denge HA'nın iyonlara daha fazla ayrışmasıyla sağa doğru kayacaktır. Sonsuz seyreltikte, iyonlaşma tamdır ve  $\Lambda^0$  üretilen iyonların toplam sayısının bir ölçüsüdür.

Bu şartlar altında iyonlaşma derecesi,

$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$  şeklinde ifade edilebilir. Böylece;

$$K_a = \frac{(\Lambda/\Lambda^0)^2\text{C}}{1 - (\Lambda/\Lambda^0)} \text{ ya da } \Lambda\text{C} = K_a[(\Lambda^0)^2/\Lambda] - K_a\Lambda^0$$

eşitlikleri yazılabilir.  $1/\Lambda$ ya karşı  $\Lambda\text{C}$  nin grafiği çizildiğinde, eğimden  $K_a(\Lambda^0)^2$ , kaymadan da  $K_a\Lambda^0$  bulunarak  $K_a$  ve  $\Lambda^0$  değerleri hesaplanabilir.

## **Deney**

### **Kullanılan Alet ve Kimyasallar**

Kondüktometre,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{KCl}$  ve  $\text{HCl}$  çözeltileri.

### **Yapılışı**

Bu çözeltilerin iletkenliklerini belirleyebilmek için hücre sabitinin bilinmesive çözelti direncinin ölçülmesi gerekir.

### Hücre Sabitinin Belirlenmesi:

Bunun için çok dikkatli bir şekilde hazırlanmış 0,01, 0,1, ve 1,0 M lık KCl çözeltilerine ihtiyaç vardır. Bu çözeltileri hazırladıktan sonra kondüktometrede dirençleri ölçülür.

Aşağıdaki çizelgede KCl çözeltileri için 25 °C de öz iletkenlik ( $\kappa$ ) değerleri verilmiştir.

KCl molaritesi	$\kappa$ (ohm <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )
0,01 M	1,41x10 <sup>-3</sup>
0,1 M	1,29x10 <sup>-2</sup>
1,0 M	1,12x10 <sup>-1</sup>

Ölçülen dirençler ve çizelgede verilen  $\kappa$  değerleri kullanılarak hücre sabiti (K) belirlenir. Her bir çözelti için direnç ölçülür ve belirlenen hücre sabiti ile  $\kappa$  (öziletkenlik) değerlerine ulaşılır. Üç ölçüm değerinin ortalaması alınır ve daha sonraki işlemler için kullanılır.

### CH<sub>3</sub>COOH ve HCl çözeltilerinin derişime karşı molar iletkenliklerinin değişimi

Hazırlanan 0,10 ; 0,05 ; 0,025 ; 0,0125 M CH<sub>3</sub>COOH ve HCl çözeltilerinin dirençleri kondüktometrede ölçülür. Belirlenen hücre sabiti değeri yardımıyla her bir elektrolit çözeltisi için  $\kappa$  değeri hesaplanır. Bu değerler ve derişimler kullanılarak molar iletkenlik ( $\Lambda$ ) değerlerine geçilir. Derişimlerin kareköküne karşı molar iletkenlik grafiğe geçirilir.

### CH<sub>3</sub>COOH molar iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

0,0125 M asetik asit çözeltisinin sıcaklığı 10'ar °C arttırılarak her bir sıcaklıktaki iletkenlik değerleri belirlenir. (oda sıcaklığından 80°C ye kadar). Sıcaklığa karşı molar iletkenlikleri grafiğe geçirilir. CH<sub>3</sub>COOH sıcaklıkla molar iletkenliğin değişimi yorumlanır.

### CH<sub>3</sub>COOH K<sub>a</sub> sabitinin bulunması:

250 mLlik beher, 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH çözeltisi, 100 mLlik 5 adet balon jöje ve 10 mLlik pipet kullanılarak stok asit çözeltisinden seyreltme ile 0,10; 0,05; 0,025; 0,0125 M, 100 er mLlik çözeltiler hazırlanıp iletkenliklerini bulunuz. Asetik asit için  $\alpha$  ve K<sub>a</sub> değerlerini hesaplayınız.

### Sorular

1. Elektrolit çözeltiler ile metallerin iletkenlikleri sıcaklıkla nasıl değişir?
2. Zayıf bir asit olan asetik asit için  $\Lambda^0$  değerini nasıl hesaplayabilirsiniz?
3. Kuvvetli elektrolitlerde sınır molar iletkenliği nasıl belirlenir?
4. Kuvvetli elektrolitlerle ve zayıf elektrolitlerin sıcaklıkla değişimi aynı mıdır? Açıklayınız.

## ÇÖZELTİLERİN KAYNAMA NOKTASI YÜKSELMESİ (EBÜLİYOSKOPI)

### Teorik Bilgi

Bir çözeltide bileşenlerden biri, ötekinin yanında azımsanacak miktarda ise böyle bir çözeltiliye seyreltik çözelti, çözeltide miktarı fazla olana çözücü, az olana da çözünen denir. Böyle bir çözeltiliye az miktarda çözünen maddenin ilavesi, çözücünün termodinamik ortamını hissettirecek derecede değiştirmedigi varsayılır. Seyreltik çözeltiler bazı kanunlara uyarlar ki bunlara Seyreltik Çözelti Kanunları denir.

Bunlar;

**Tonometri:** Çözücünün buhar basıncının azalması,

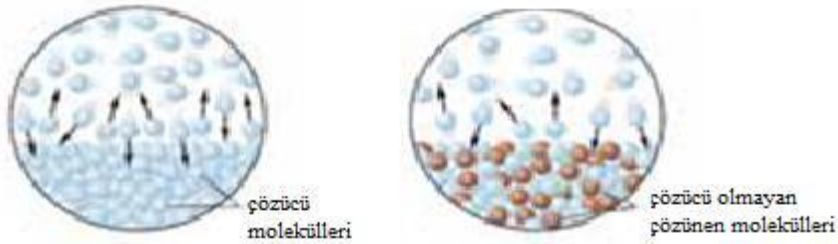
**Ebüliyoskopi:** Kaynama noktası yükselmesi,

**Kriyoskopi:** Donma noktası alçalması,

Çözeltinin osmotik basıncıdır.

Bir çözeltinin bu özelliklerine sayısal (kolligatif) özellikleri denir. Sayısal özellikler çözeltideki taneciklerin sayısına bağlıdır. Bu özelliklerin incelenmesi bakımından çözeltiler elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltiler olmak üzere iki sınıfta incelenir. Elektrolit çözeltilerde maddeler az veya çok iyonlara ayrılmış durumdadır. Elektrolit olmayanlarda ise sadece moleküller vardır.

### Çözeltilerin Buhar Basınçları



Herhangi bir çözeltinin buhar basıncı ( $P_{\text{Çözelti}}$ ) çözeltiyi oluşturan bileşenlerin kısmi buhar basınçlarının ( $P_A, P_B, \dots$ ) toplamıdır. İki bileşenli bir çözeltinin buhar basıncı şöyle yazılabilir.

$$P_{\text{Çözelti}} = P_{\text{Çözücü}} + P_{\text{Çözünen}}$$

İdeal bir çözelti ile dengede olan çözücünün (A) kısmî buhar basıncı ( $P_A$ ), A'nın çözeltideki mol kesri ( $X_A$ ) ile saf A'nın aynı sıcaklıktaki buhar basıncının ( $P^{\circ}_A$ ) çarpımına eşittir.

$$P_A = P^{\circ}_A \cdot X_A$$

Bu bağıntı 1896 da François Raoult tarafından önerilmiş olup Raoult Yasası adıyla bilinmektedir.

Benzer şekilde B (çözünen)'nin kısmî buhar basıncı için de şu ifade yazılabilir:

$$P_B = P_B^\circ \cdot X_B$$

Çözeltinin buhar basıncı ise bu iki kısmi buhar basıncının toplamına eşittir.

$$P_{\text{Toplam}} = P_A + P_B$$

$$P_{\text{Toplam}} = P_A^\circ \cdot X_A + P_B^\circ \cdot X_B$$

Bu nedenle ideal bir çözeltinin buhar basıncı, bileşenlerinin mol oranı dikkate alınarak saf haldeki buhar basınçlarından türetilir.

Uçucu olmayan ( $P_B^\circ = 0$ , uygulamada yararlanmak üzere), ve çözeltide parçalanmayan B maddesiyle hazırlanmış seyreltik bir çözeltinin buhar basıncı, sadece çözücü moleküllerinden (A) oluşur. Bu tür çözeltiler çoğunlukla Raoult Yasası'na uyarlar.

$$P_{\text{Toplam}} = P_A^\circ \cdot X_A$$

veya

$$P_{\text{çözelti}} = P_{\text{çözücü}}^\circ \cdot X_{\text{çözücü}}$$

$$(P_{\text{çözelti}} = P_{\text{çözücü}} + P_{\text{çözünen}})$$

$$X_{\text{çözücü}} = 1 - X_{\text{çözünen}}$$

$$(X_{\text{çözücü}} + X_{\text{çözünen}} = 1) \text{ Mol kesirleri toplamı 1'e eşittir.}$$

$$P_{\text{çözelti}} = P_{\text{çözücü}}^\circ \cdot (1 - X_{\text{çözünen}})$$

$$P_{\text{çözelti}} = P_{\text{çözücü}}^\circ - X_{\text{çözünen}} \cdot P_{\text{çözücü}}^\circ \quad \rightarrow \quad (P_{\text{çözücü}}^\circ - P_{\text{çözelti}} = X_{\text{çözünen}} \cdot P_{\text{çözücü}}^\circ)$$

$$P_{\text{çözücü}}^\circ - P_{\text{çözelti}} = \Delta P \text{ denirse ;}$$

$$\Delta P = X_{\text{çözünen}} \cdot P_{\text{çözücü}}^\circ \text{ olur.}$$

Bu ifadeden saf çözücünün (A) buhar basıncının ( $P_A^\circ$ ), çözünenin mol kesrine bağlı olarak  $X_B \cdot P_A^\circ$  kadar azaldığı anlaşılmaktadır.

### Molal Kaynama Noktası Yükselmesi

Uçucu olmayan çözünen ile hazırlanan bir çözeltinin buhar basıncının saf çözücünün buhar basıncına göre düşük olması, çözeltinin kaynama noktasının yükselmesine, donma noktası düşmesine ve osmoz olayına yol açar. Uçucu olmayan çözünenen dolayı çözeltinin saf çözücüye göre buhar basıncı düşmesini ölçmek oldukça güçtür. Buna rağmen, çözeltinin saf çözücüye göre kaynama noktasının yükselmesi, donma noktasının düşmesi ve çözeltinin osmatik basıncı büyük bir duyarlılıkla ölçülebilir.

Isıtılan bir sıvının buhar basıncı, üzerindeki atm basıncına eşit olduğunda sıvı kaynamaya başlar. 1 atm dış basınç altındaki kaynama sıcaklığına **normal kaynama sıcaklığı** denir. Uçucu olmayan bileşen, çözeltinin buhar basıncını düşürdüğünden dolayı çözelti, saf

çözücünün standart kaynama sıcaklığına geldiğinde henüz kaynamaz. Çözeltinin buhar basıncını 1 atm'e çıkararak kaynatmak için sıcaklığını daha da yükseltmek gerekir. Böylece, uçucu olmayan çözünen içeren çözeltinin kaynama sıcaklığı (T) saf çözücünün kaynama sıcaklığından (T°) daha yüksek olur. Aradaki fark,

$$\Delta T_k = T - T^\circ \text{ dir.}$$

Kaynama noktasındaki bu yükselme; çözeltinin derişimi ile doğru, çözünmüş maddenin mol kütlesi ile ters orantılıdır.

Buharlaşma sırasında sıvı ile buhar dengededir. İki fazın dengede olabilmesi için her iki fazdaki serbest entalpi değişimlerinin birbirine eşit olması gerekir.

Buradan;

$$G_s = f ( T, P )$$

$$dG_s = \left( \frac{\partial G_s}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G_s}{\partial P} \right)_T dP$$

$$G_b = f ( T, P )$$

$$dG_b = \left( \frac{\partial G_b}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial G_b}{\partial P} \right)_T dP$$

olup,  $dG_s = dG_b$  yazılarak;

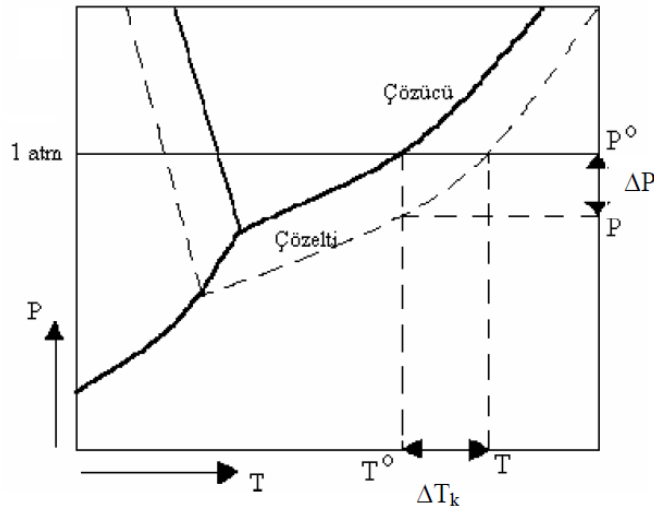
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_b}{T(V_b - V_s)}$$

bağıntısı bulunur. Bu bağıntıya Clapeyron denklemi denir. Clausius, bu bağıntıda sıvının hacmini buharın hacmi yanında ihmal ederek ve buharın ideal gaz gibi davrandığını varsayarak,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_b}{TV_b} = \frac{\Delta H_b P}{RT^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_b}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}$$

bağıntısını türetmiştir. Bu bağıntıya Clausius- Clapeyron denklemi denir. Katı-sıvı-buhar fazların birbirleri ile ilişkisi ve Clausius- Clapeyron denklemine göre tek bileşenli sistemlerin P-T diyagramları ve uçucu olmayan maddelerle oluşturulan çözeltilerin P-T diyagramları şekilde görüldüğü gibidir.



Suyun üçlü faz diyagramı

Clausius- Clapeyron denkleminin integrali alınır ve buharlaşma entalpisinin dar sıcaklık aralığında sabit kaldığı kabul edilirse :

$$\int_{P_1^0}^{P_1} d \ln P = \int_{T_K^0}^{T_K} \frac{\Delta H_b}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_1}{P_1^0} = -\frac{\Delta H_b}{R} \left( \frac{1}{T_K} - \frac{1}{T_K^0} \right)$$

$$\ln \frac{P_1}{P_1^0} = -\frac{\Delta H_b}{R} \left( \frac{T_K^0 - T_K}{T_K \cdot T_K^0} \right)$$

denklemini elde edilir.

Çözünen uçucu olmadığı zaman çözeltinin buhar basıncı yalnızca çözücünün kısmi buhar basıncına eşit olur.



Buradan;

$$P_{\text{çözelti}} = P_{\text{çözücü}}$$

$$P = P_1 = X_1 P_1^0$$

$$P_1 = (1 - X_2) P_1^0$$

$$X_2 = \frac{(P_1^0 - P_1)}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0}$$

eşitliği bulunur. Görüldüğü gibi çözeltinin buhar basıncının saf haldeki çözücünün buhar basıncına göre bağlı azalması, çözücünün mol kesrine eşittir.  $\Delta P$  basınç düşmesi ölçülerek çözünenin molekül ağırlığı tayin edilebilir.

Sıvı - Buhar dengesi için,

$$\mu_b = \mu_s + RT \ln X_1$$

$$\mu_b - \mu_s = \Delta G_b = RT \ln X_1$$

$$\frac{\Delta G_b}{RT} = \ln X_1$$

$$\Delta G_b = \Delta H_b - T \Delta S_b$$

$$\Delta S_b = \frac{\Delta H_b}{T_K} \text{ yerine yazılırsa}$$

$$\Delta G_b = \Delta H_b - T \cdot \frac{\Delta H_b}{T_K} = \Delta H_b \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right)$$

olur.

$$\frac{\Delta G_b}{RT} = \frac{\Delta H_b}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_K} \right) \text{ olup } \frac{\Delta G_b}{RT} \text{ yerine } \ln X_1 \text{ yazılırsa}$$

$$\ln X_1 = \ln(1 - X_2) \cong -X_2 \text{ alınabileceğinden,}$$

$$-X_2 = \frac{-m \cdot M_1}{1000} \text{ şeklinde, mol kesri molalite cinsinden yazılır ve sıcaklık}$$

yaklaşık olarak

$$T \cong T_K; \quad T \cdot T_K = T^2$$

almırsa

$$\Delta T = \frac{RT^2 M_1}{1000 \cdot \Delta H_b} \cdot m \quad \text{bağıntısı elde edilir.}$$

$$\Delta T = K_k \cdot m \quad \text{şeklinde yazılabilir.}$$

$$K_k = \frac{RT^2 M_1}{1000 \cdot \Delta H_b} \quad \text{olup ebüliyoskopi sabiti olarak adlandırılır.}$$

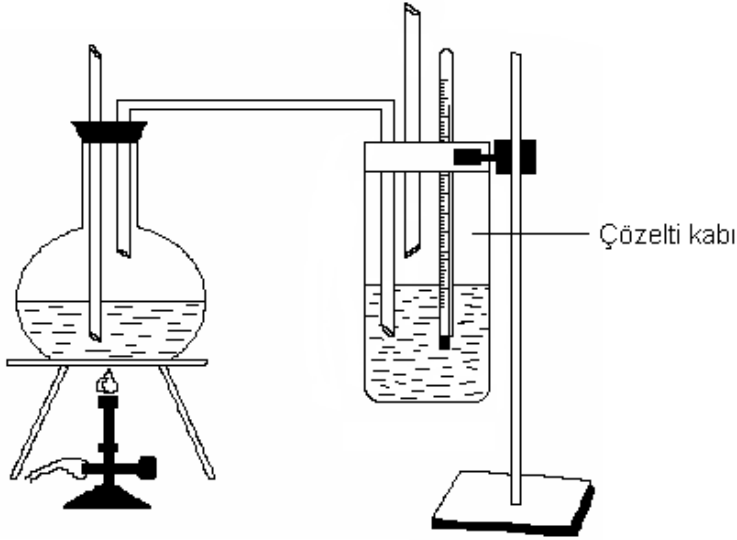
## Deney

### Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Ebüliyoskopi düzeneği, üre, Beckmann termometresi

### Yapılışı

Ebüliyoskopi düzeneği, bir ısıtıcı kaynak, çözelti kabı ve termometreden meydana gelmektedir. Duyarlıklı sıcaklık belirlenmeleri gerektiğinden 1/10 bölmeli termometre kullanılır. Deneye başlamadan önce, çözelti kabı yıkanır, kurutulur ve tartılır. Kaba, yarım az olmak üzere damıtık su konur. Şekildeki düzenek kurulur.



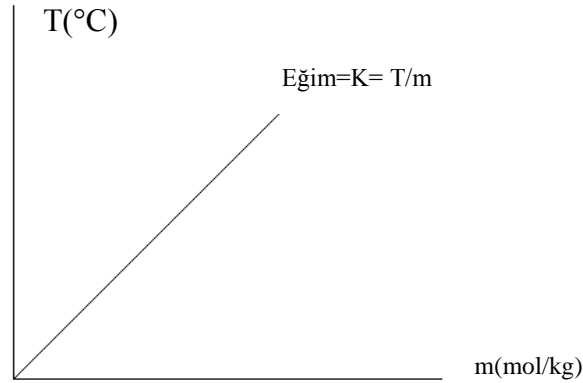
### Ebüliyoskopi Düzeneği

Isıtıcı balonun altındaki bek yakılarak çözelti kabı içindeki suya, su buharı gönderilir. Termometre en yüksek sıcaklığa çıktıktan sonra en az üç dakika içinde her 15 sn'de bir, suyun kaynama sıcaklıkları okunur ve kaydedilir. Ortalama değer, suyun "kaynama noktası"dır.

Ebüliyoskopi sabitinin belirlenmesi için molekül ağırlığı bilinen bir maddeden (örneğin üre), ikişer gramlık üç tartım alınır. Çözelti kabında, ¼'e yakın su içinde ilk iki gramlık üre çözülür ve yukarıdaki biçimde buhar gönderilerek yine üç dakika içinde 15 sn'de bir alınan okumaların ortalaması ile çözeltinin kaynama noktası saptanır. Bundan sonra çözelti kabı üst kısımdan ayrılır ve musluk suyu ile bir süre dıştan soğutulduktan sonra dışı kurulur, tartılır ve kaydedilir. Bu çözeltinin üzerine ikinci ve üçüncü 2 gramlık üre miktarları da eklenerek işlemler tekrarlanır. Üçüncü işlemde sonra çözelti kabı boşaltılıp yıkanır.

### Sonuçların Değerlendirilmesi

Önce çözücünün ebüliyoskopi sabitinin (K) bulunması gerekmektedir. Üre ile yapılan üç deney ile bu sabitin değeri grafik yöntemi ile belirlenebilir. Suyun ağırlığı, çözeltinin tartımından daha ve Würe'yi çıkarmakla elde edilir. Buna göre üç deney için üç tane molalite değeri elde edilir. Diğer yandan 21.19 bağıntısında her deney için elde edilen  $\Delta T_k = T_{\text{çözelti}} - T_{\text{çözücü}}$  değerleri ve hesaplanan m değerleri yerlerine konularak, çizilen grafiğin eğiminden K değerleri bulunur.



Yukarıdaki denklem, grafikte gösterilirse (molaliteye karşı sıcaklık farkı grafiği), elde edilen başlangıçtan geçen doğrunun eğimi  $\tan \alpha = K$ 'dir.

Bilinmeyen örnek ile yapılan deneylerde;

$$M_x = \frac{K \cdot 1000 \cdot W_x}{\Delta T \cdot W_1}$$

denklemini yardımı ile bilinmeyen maddenin molekül ağırlığı belirlenebilir.

## Sorular

1. Ebüliyoskopi deneyinde balonda üretilen saf çözücü doygun buharının (1atm açık hava basıncında 100oC sıcaklıktadır.), çözeltiliyi daha yüksek sıcaklığa ısıtıp kaynatabilmesi, “ısının düşük sıcaklıktaki bir ortamdan yüksek sıcaklıktaki ortama kendiliğinden akamayacağını” öngören termodinamiğin ikinci yasasına aykırı değil midir? Neden?
2. Suyun ebüliyoskopi sabiti kaçtır. Teorik olarak nasıl hesaplanır?
3. Ebüliyoskopi sabitinin çözünen maddenin türüne ve miktarına bağlı olup olmadığını açıklayınız?
4. Sayısal özellikler, Van't Hoff faktörü ne demektir?
5. 1 molal üre ve 1 molal NaCl çözeltilerinin hangisinin kaynama noktasının daha yüksek olmasını beklersiniz. Neden?
6. Kışın donmuş caddelere tuz dökülür, neden?
7. 5 g lauril alkol 100 g benzende çözülerek hazırlanan karışımın kaynama noktası 80,78 °C dir. Benzenin normal kaynama noktası 80,10 °C ve Kk sabiti 2,53 K.kg/mol olduğuna göre lauril alkolün mol kütlesi nedir?
8. 75 g suda, 5 g ürenin çözünmesiyle kaynama noktası yükselmesi 0,569 °C olduğuna göre ürenin mol kütlesini bulunuz.

## HİTTORF YÖNTEMİ İLE TAŞIMA SAYILARININ BELİRLENMESİ

### Teorik Bilgi

Elektrolitik iletkenlerde elektrik, iyonlarla ve iki yöne doğru taşınır. Eksi iyonlar elektrik alanını sınırlayan ara yüzeylerden birine doğru giderken artı iyonlar diğer ara yüzeye gider. Böylece, hem eksi hem artı elektrik yükleri taşınmış olur. Sistemin bütününe nötral kalabilmesi için ara yüzeylere verilen yüklerin eşit sayıda olması gerekir. Bir tür iyonun taşıdığı yük diğer tür iyonunkinden az veya çok olabilir. Bunun sonucu olarak taşınan yük sayısında görülen eksiklik veya fazlalık çözeltide ara yüzün yakınında zaten bulunmakta olan (yani, yükü taşıyıp getirmeyen) başka iyonlar tarafından kapatılır. Böylece, ara yüzeylere verilen eksi ve artı yük sayıları eşit olur. İyonlar tarafından taşınan yük miktarı, iyonların derişimine ve hızına bağlıdır. İyonların hızları birbirine eşit olmadığı için elektrik akımını aynı miktarda taşımazlar. Hızı fazla olan iyonun, elektrik akımını taşımadaki rolü de fazladır. Devreden geçen toplam akımın herhangi bir iyon tarafından taşınan kesrine o iyonun “ **taşıma sayısı ( t )** ” adı verilir.

Katyonun taşıma sayısı:

$$t_+ = \frac{\text{akımın katyon tarafından taşınan kısmı}}{\text{toplam akım}}$$

Anyonun taşıma sayısı:

$$t_- = \frac{\text{akımın anyon tarafından taşınan kısmı}}{\text{toplam akım}}$$

Çözeltide yalnızca iki tür iyon bulunuyorsa, iki iyonun taşıma sayılarının toplamı 1 olur ve akımın tamamı bu iki tür iyon tarafından taşınır. Bu durumda,

$$t_+ + t_- = 1$$

yazılabilir.

Taşıma sayısı deneysel olarak üç ayrı yöntemle belirlenebilir:

a) Arayüz dolayındaki derişim değişmelerinden yararlanan **Hittorf yöntemi**,

- b) İki çözeltinin arasındaki yüzeyin hareket hızının ölçülmesine dayanan **hareketli sınır yöntemi**,
- c) Uygun elektrotlarla yapılan pillerin difüzyon potansiyellerinin ölçülmesine dayanan **potansiyometrik yöntem**.

Hittorf yöntemi ile taşıma sayıları, elektrolizden sonra elektrotların çevresinde meydana gelen derişim değişmelerinden yararlanılarak belirlenir. Elektroliz sırasında çözeltide bulunan iyonlar zıt yüklü elektrotlara doğru hareket ederler. Genel olarak anyon ve katyonların hızları birbirinden farklıdır. Bu nedenle katot ve anot bölümlerindeki derişim değişmeleri farklı olur. Bir bölgedeki derişim azalması o bölgeden göçen iyonun hızıyla orantılıdır. Buna karşılık belirli bir zaman içinde katot üzerinde toplanan ve çözünür bir metalden oluşan anottan çözünen iyonların eşdeğer miktarı aynıdır.

Deney kabı derişimi bilinen ve içinde taşıma sayısı belirlenecek iyonu bulunduran çözeltiyle doldurulur. Devreden 2-3 saat süreyle 0,01-0,02 A şiddetinde akım geçirilir. Bu süre içinde iki ara yüzeydeki çözeltilerin derişimi değişir. Ara yüzey bölgelerindeki çözeltiler ayrı ayrı alınır, kütleleri belirlenir ve her birinde taşıma sayısı belirlenecek iyondan kaç eg (eşdeğer gram) bulunduğu belirlenir. Çözeltilerin kütesinin ne kadarının sudan, ne kadarının çözünmüş maddeden meydana geldiği hesaplanır.

Çözeltideki iyon elektroliz yapılırken kullanılan elektrotlar çözeltide bulunan iyonlarla aynı tür olabilir ( $Fe/Fe^{++}$ ) ya da çözeltideki iyonlarla tepkime vermeyen inert (soy) metaller olabilir. Her iki durumda elektrotlar çevresindeki iyon derişimlerinin değişimi farklılık gösterir. Genel olarak yukarıda sözü edilen her iki tür elektrot sistemi için çözeltideki iyon derişiminin değişimi ile taşıma sayıları arasında şu ilişkiler yazılabilir.

$n_b$ : Çözeltide bulunan iyonların başlangıçtaki eg sayısı,

$n_s$ : Çözeltide bulunan iyonların deney sonundaki eg sayısı,

$n_e$ : Devreden geçen toplam elektriğin eşdeğer miktarı,

$t_+$  : Katyonun taşıma sayısı,

$t_-$  : Anyonun taşıma sayısı,

### 1. Elektrot metali ile çözeltideki iyonlar aynı türden ise;

Katot çözeltisi için :

$$n_s = n_b + n_e \times t_+ - n_e t_- = 1 - t_+$$

Anot çözeltisi için :

$$n_s = n_b - n_e \times t_+ + n_e t_- = 1 - t_+$$

## 2. Elektrot metalleri inert (Pt gibi) metaller ise;

Katot çözeltisi için :

$$n_s = n_b + n_e \times t_+ - n_e t_- = 1 - t_+$$

Anot çözeltisi için :

$$n_s = n_b - n_e \times t_+ t_- = 1 - t_+$$

### Deney

#### Kullanılan Alet ve Kimyasallar

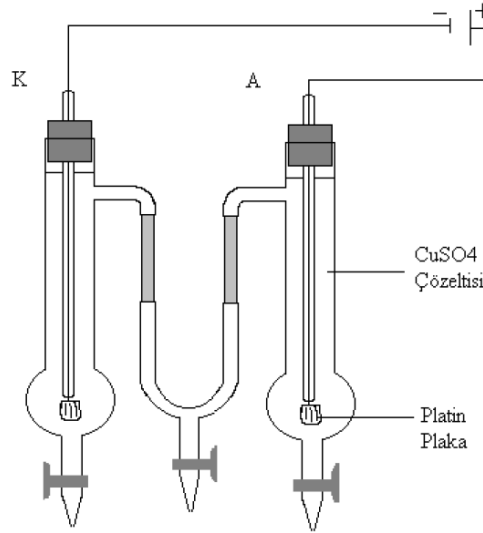
Hittorf aygıtı, doğru akım kaynağı, galvanometre, 250 mL 0,1 M CuSO<sub>4</sub>, 500 mL 0,1 N ayarlı Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisi, katı KI. (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> çözeltisinin nasıl ayarlanacağını öğreniniz)

#### Yapılışı

0,1 M CuSO<sub>4</sub> çözeltisi hazırlanır. Hazırlanan bu çözelti ile Hittorf aygıtı doldurulur. 1 saat boyunca akım geçirilerek çözelti elektroliz edilir. Elektroliz boyunca 5 dakika aralıklarla devreden geçen akım not edilir, deney bittikten sonra akımın ortalaması alınır. Elektrolizden önce 0,1 M CuSO<sub>4</sub> çözeltisinden bir miktar (10 mL) kurutulmuş bir erlen içerisine konularak hassas bir şekilde tartılır ve tiyosülfat çözeltisi ile titre edilerek içerisindeki CuSO<sub>4</sub> miktarı bulunur. 1 saat sonunda katot bölmesindeki çözeltinin toplam hacmi ölçülür. Bu çözeltiden elektroliz öncesinde olduğu gibi bir miktar (10 mL) tartılarak içerisindeki CuSO<sub>4</sub> miktarı bulunur.

#### Çözeltideki Cu<sup>+2</sup> miktarı tayini

Alınan 10 ml çözelti üzerine çökelti oluşana kadar doygun Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi eklenir. Çökme tamamlandıktan sonra 1-2 mL derişik asetik asit eklenerek çözülür ve 2g katı KI eklenir. Erlenin ağzı kapatılarak 5 dakika karanlıkta bekletilir. Açığa çıkan iyot tiyosülfat ile renk sarıya dönene kadar titre edilir. Bu anda, 2 mL nişasta çözeltisi konur ve çözeltinin mavi rengi gidene kadar titre edilir.



Şekil 1. Hittorf Aygıtı

### Sonuçların Değerlendirilmesi

Elektrolizden önce ve sonra katot çözeltisinden alınan 10 mL  $\text{CuSO}_4$  çözeltileri için, titrasyon sonundaki  $\text{Cu}^{+2}$  miktarından  $\text{CuSO}_4$ 'ın kütlesi hesaplanır. Tartılan miktardan (10 mL çözeltinin)  $\text{CuSO}_4$ 'ın kütlesi çıkarılarak suyun kütlesi bulunur. Böylece elektroliz öncesi ve sonrası alınan 10 mL çözeltideki suyun ve  $\text{CuSO}_4$ 'ın kütleleri hesaplanmış olur. Orantı kurularak elektroliz öncesi ve sonrası alınan 10 mL çözeltideki aynı miktar sudaki (g cinsinden)  $\text{CuSO}_4$ 'ın kütlesi hesaplanır. Bulunan bu değerler 10 mL çözelti içerisindeki değerlerdir. Elektroliz katot bölmesindeki çözeltinin tamamında gerçekleştiği için elektroliz sonrasında katot bölmesindeki çözeltinin tamamındaki  $\text{CuSO}_4$ 'ın değerine geçilir. Elektroliz öncesi ve sonrasındaki  $\text{CuSO}_4$ 'a geçilir ve  $n_b$  ve  $n_s$  değerleri bulunur hesaplanır.

$$n_b = \frac{g \text{ CuSO}_4}{M \text{ CuSO}_4 / TD}$$

TD:  $\text{CuSO}_4$ 'ın tesir değeri.

$$n_s = \frac{g \text{ CuSO}_4}{M \text{ CuSO}_4 / TD}$$

Devreden geçen akımla orantılı olarak katotta biriken bakırın eşdeğer miktarı =  $n_e$

$$n_e = \frac{Q}{96500}$$

$$Q = I \times t$$



formülünden bulunarak aşağıdaki denklemde yerine yerleştirilirse katyonun taşıma sayısı  $t_+$  bulunur.

$$n_s = n_b + n_e \times t_+ - n_e \quad (\text{Katot çözeltisi için})$$

**Not:** Devreden geçen toplam elektrik miktarını belirlemek için ampermetreden okunan akımın ortalama değeri ile geçen süre ( $Q = I \times t$ ) kullanılır.

### **Sorular**

1. Taşıma nedir? Nelere nasıl bağlıdır?
2. Taşıma sayısı 1 den büyük olabilir mi? Açıklayınız.
3.  $\text{CuSO}_4$  çözeltisi içerisine  $\text{NaCl}$  eklenirse taşıma sayıları değişir mi? Açıklayınız.
4. Faraday yasalarını açıklayınız.

## KOROZYON

### Teorik Bilgi

Büyük enerji ve iş gücü harcanarak genellikle oksitleri ya da sülfürleri halindeki doğal filizlerinden ayrıştırılan metaller doğadaki eski düzensiz hallerine dönme eğilimindedirler. Bu nedenle metalik malzemeler, içinde buldukları ortamla tepkimeye girerek, dışarıdan enerji vermeye gerek olmaksızın, doğal olarak malzeme yüzeyinde oluşan ve kullanılamaz hale gelmelerine neden olan **korozyon** olarak tanımlanır.

Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi maddelere karşı büyük ilgi gösterirler ve bu maddelerle tepkimeye girerek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı hallerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Metal haline getirilirken uygulanan metalürjik işlemlerle doğaları değiştirilerek enerjileri arttırılmış entropileri küçültülmüştür. Bir metali, termodinamik bir sistem olarak düşünürsek, üretimi sırasında verilen enerjiyle kararsız haldedir ve çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarıya vermesi ve entropisini arttırarak doğadaki kararlı bileşiği haline dönmesi doğal bir olaydır.

Örneğin, demir doğada genellikle hematit ( $Fe_2O_3$ ) ve manyetit ( $Fe_3O_4$ ) gibi oksit mineralleri halinde bulunur. Bu minerallerden yüksek fırınlarda enerji harcanarak üretilen demir metali, zamanla korozyona uğrayarak doğada bulunan demir oksit minerallerine benzer bileşimdeki pası oluşturur.

### **Korozyonun oluşması:**

Yüksek sıcaklıkta yürüyen oksitlenme tepkimelerindeki bütün korozyon olayları kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimeler ile gerçekleşir. Bu tepkimeler metal/elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir. İyonik iletken olan bütün çözeltiler, doğal sular, zeminler ve beton, elektrolit olarak korozyona neden olabilir. Rutubetli hava içinde bulunan su buharı da, metal yüzeyinde yoğunlaşarak korozyon için uygun bir elektrolitik ortam oluşturur. Bu nedenle atmosfer içinde gerçekleşen korozyon olayları da elektrokimyasal tepkimeler ile yürür.

### **Elektrokimyasal korozyon teorisi:**

Korozyon olayı, biri anotta oksidasyon, diğeri katotta redüksiyon şeklinde aynı anda yürüyen iki elektrokimyasal tepkimelerden oluşur. Bu açıdan bakıldığında korozyon olayı kendiliğinden akım üreten bir galvanik pil olarak düşünülebilir. Korozyonun yürümesi için mutlaka iki ayrı metalin bulunması şart değildir. Bir metal elektrolit içinde yalnız başına bulunurken de korozyon meydana gelebilir. Metal yapısında veya yüzeyinde bulunan bazı farklılıklar nedeniyle iki bölge arasında bir potansiyel farkı oluşabilir. Bunun sonucu olarak

metal yüzeyinin bazı bölgeleri anot, bazı bölgeleri de katot olur. Böylece mikro veya makro ölçüde korozyon hücreleri oluşur. Anot ile katot arasındaki elektron akımı metal üzerinden gerçekleşir. Korozyon olayı metalin oksidasyonu ile anotta meydana gelir ve metal elektron vererek iyon halinde çözeltilmeye geçer.



Korozyon olaylarında katotta metalin redüksiyonu yerine, içinde bulunduğu ortam koşullarına bağlı olarak başka çeşit redüksiyon tepkimeleri meydana gelir. Katot tepkimesi elektrolit ortamının pH derecesine ve elektrolit içindeki çözülmüş oksijen derişimine bağlıdır. Doğal elektrolitler içinde yürüyen korozyon olaylarında katotta başlıca aşağıdaki iki tepkimeden biri söz konusu olur.

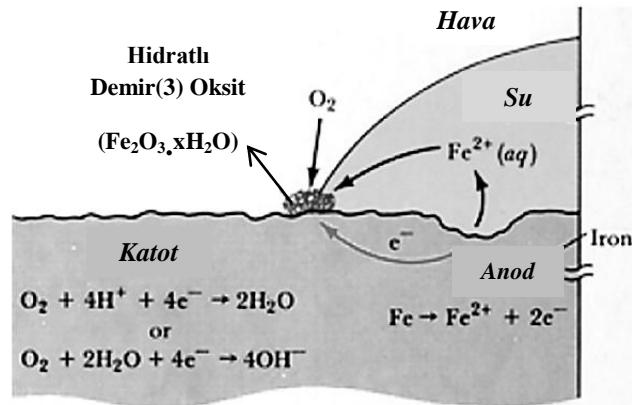
a) Asidik ortamlarda katot tepkimesi hidrojen iyonunun indirgenmesi ile gerçekleşir.



b) Genellikle nötr ve bazik ortamlarda katotta indirgenen madde çözülmüş oksijendir.

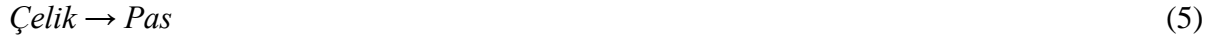


Doğal sular, içlerinde bulunan çözülmüş iyonlar nedeniyle bir elektrolit rolü oynar. Suyla temas eden metal yüzeyindeki bazı bölgeler anot, bazı bölgeler de katot gibi davranır. Böylece metal yüzeyinde mikro veya makrobüyükte korozyon hücreleri oluşabilir. Bu hücrelerin oluşması için metal bileşiminde herhangi bir safsızlık veya yüzey temizleme işlemlerinden ileri gelen çapak, kabuk veya çatlak bulunması yeterlidir. Metalden veya elektrolitten kaynaklanan bu heterojen yapı, metal yüzeyinde bir potansiyel farkının oluşmasını sağlar. Bunun sonucu olarak dış devresi metalin kendisi olan korozyon hücreleri oluşur. Anot ve katot arasındaki potansiyel farkı ne derece büyükse korozyon hızı o derece fazla olur. Korozyon hücrelerinin anot ve katodunda yürüyen tepkimeler Şekil-1'de görülmektedir. Korozyon sonucu anotta metal çözünerek iyon halinde çözeltilmeye geçer.



## Şekil 1. Demir yüzeyinde biriken su tabakası içerisinde gerçekleşen korozyon

Dilimizde kesinlikle yerleşmemiş olmakla beraber *paslanma* deyimi, demir ve demir cinsinden olan malzemelerin (çelik ve dökmedemirler) korozyonu; *pas* deyimi de aynı tür malzemelerden kaynaklanan korozyon ürünü anlamında kullanılmaktadır.



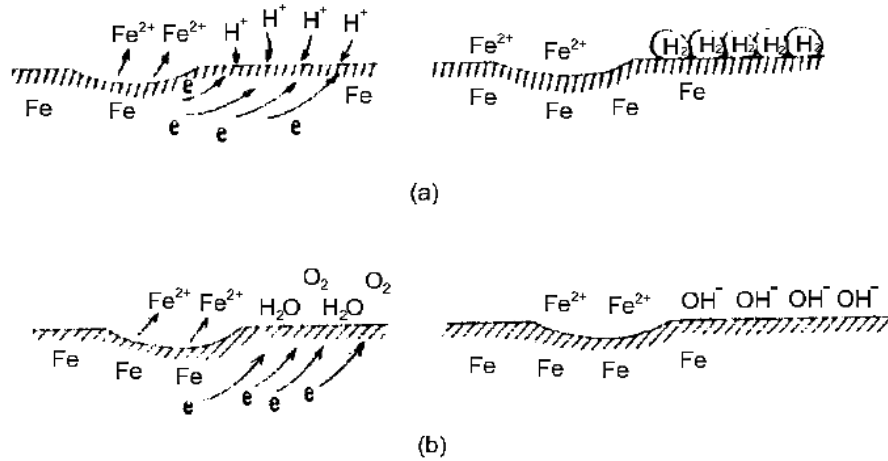
Çeliğin ana bileşeni olan demiri (Fe) ele alacak olursak; Demir (Fe) malzeme yüzeyinde anot tepkimesi şöyledir:



Bu tepkime sonucu ortaya çıkan elektronlar metal bünyesi içinden akarak katot bölgesine gider. Korozyon olayının devamı için, katotta bir indirgeme tepkimesi meydana gelerek bu elektronların kullanılması gerekir.

Yukarıda açıklanmış olduğu üzere, korozyon olaylarında katot tepkimesi ortamın pH değeri ve oksijen konsantrasyonuna göre değişik olabilir. Nötral ve çözünmüş oksijenin bulunduğu ortamlarda katot tepkimesi (3) denklemine göre su içinde çözünmüş olan oksijenin elektron alarak hidroksil iyonu haline dönüşmesi şeklinde yürür. Bu durumda katotta oksijenin indirgenmesi sonucu hidroksil iyonları meydana gelir. Doğal suların pH derecesi genellikle 7 veya daha büyük olduğundan doğal sular ve zeminler içinde korozyon olayı genellikle bu şekilde yürür. Eğer çözelti asidik karakterde ise, katotta hidrojen iyonu redüksiyonu meydana gelir. Bu tepkime sonucu katotta hidrojen çıkışı gözlenir. Anotta demirin yükseltgenmesi ile açığa çıkan elektronlar katotta hidrojen iyonlarını indirgemedeki kullanılır.

Asidik ortamlarda yürüyen korozyon olaylarında açığa çıkan  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları çözeltiye geçer. Katot bölgesinde adsorbe olan hidrojen atomları da  $\text{H}_2$  molekülü halinde uzaklaşır.



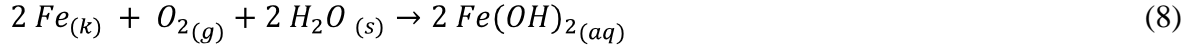
Şekil 2. Demirin sulu ortamlardaki korozyonu; (a) Asidik ortamlarda korozyon, (b) Çözünmüş oksijenin oluşturduğu korozyon

Şekil-2'den de görüldüğü gibi, çözünmüş oksijen içeren çözeltilerde, anotta  $Fe^{+2}$  iyonları açığa çıkarken, katotta hidroksil iyonları oluşur. Bu iyonlar metal yüzeyine yakın bir bölgede birleşerek demir hidroksit halinde (*pas*) çökeler

Su ve oksijen yarı hücre tepkimesi sonucu hidroksil iyonları oluşur. Bu negatif yüklü hidroksil ( $OH^-$ ) iyonları demir ve diğer bileşenlerle birleşir;



Oksijenli ortamda toplam korozyon tepkimesi,



(demir + oksijenli su  $\rightarrow$  demir hidroksit)

şeklinde yazılabilir.

Reaksiyon denkleminde de anlaşılacağı üzere, nötr doğal sular içinde korozyon olayının yürüyebilmesi için su içinde mutlaka çözünmüş oksijenin bulunması gerekir. Korozyon hızı katot reaksiyonu kontrolü altındadır. Ancak bir süre sonra anot bölgesinde meydana gelen  $Fe^{+2}$  iyonları ile katot bölgesinde oluşan  $OH^-$  iyonları birleşerek  $Fe(OH)_2$  halinde metal yüzeyinde çökeler. Anot ve katot bölgelerinin yakın olması halinde, demir hidroksit çökeltisi metal yüzeyine yapışarak bir kabuk oluşturur. Bunun sonucu olarak anottaki reaksiyon hızı gittikçe yavaşlar, hatta oluşan kabuğun metale yapışma gücüne bağlı olarak tamamen durabilir.

Metal yüzeyinde koruyucu bir kabuk oluşması pratikte korozyonun önlenmesi açısından büyük önem taşır. Anot veya katot reaksiyonlarından birinin yavaşlatılması korozyon hızının da yavaşlamasına neden olacaktır. Metal yüzeyinde ince bir kalsiyum karbonat tabakasının oluşması da korozyon hızını azaltıcı etki yapar. Özellikle soğutma suyu sistemlerinde kapalı devre çalışan suyun kalsiyum karbonat çökeltilecek özellikte olması sağlanarak korozyon hızı azaltılmaya çalışılır. Metal yüzeyinin her bölgesi aynı derecede oksijen almayabilir. Daha fazla oksijen alabilen bölgeler katot, az oksijen alan bölgeler de anot olur. Böylece bu iki bölge arasında konsantrasyon piline benzer şekilde bir korozyonhücre oluşur. Bu korozyon hücresinin anot olan bölgelerinde metal iyon haline geçerek korozyona uğrar. Katot bölgelerinde yalnızca redüksiyon reaksiyonları meydana geleceğinden korozyon söz konusu olmaz.

Her durumda metalik malzemede korozyonun başlaması ve sürmesi için ortamda bir miktar suya ihtiyaç vardır. Atmosfer ile temas halindeki malzemelerin yüzeyinde yoğunlaşan havanın nemi gerekli sulu ortamı sağlıyorsa bu tip korozyona “atmosferik korozyon” adı verilir.

Benzer şekilde toprağın altında gömülü olan malzemelerde korozyon için gerekli olan elektrolitik ortamı toprakta tutulmuş olan su ( toprağın nemi) sağlar ve bu tip korozyona genellikle “toprak altı korozyonu” adı verilir. Eğer malzeme doğrudan sulu bir ortamın içerisinde ise bu da genellikle “sulu ortam korozyonu” olarak adlandırılır.

Korozyonun önlenmesi amacıyla uygulanan yöntemler şu şekilde sıralanabilir:

- Sistemin dizaynı sırasında farklı türlerdeki metallerin kullanılması zorunlu ise elektrokimyasal özellikleri bakımından birbirine benzer metaller tercih edilmelidir.
- Pasifleştirici katkılarla malzemenin dayanımının artırılması, (çelik içerisine Cr, Mn, Mo eklenmesi gibi.)
- İnhibitör adı verilen ortama eklendiklerinde malzemenin yüzeyinde doğrudan yada dolaylı yoldan koruyucu bir tabaka oluşmasını sağlayan katkı maddelerinin kullanılması.
- Korozyon ortamının koşullarını ya da bileşenlerini değiştirilmesi işlemleri, (ortamdan oksijenin uzaklaştırılması gibi.)
- Malzemenin yüzeyini bir takım koruyucu maddelerle kaplanması ya da boyanması (yüzey kaplamada kullanılan birçok organik polimerin oldukça etkilere sağladığı bilinmektedir.).
- Katodik koruma: Malzemeyi, elektron verme eğilimi daha fazla olan (yani elektromotor serisinde daha negatif potansiyele sahip olan) bir metalle metalik bağlantısı sağlanarak malzemenin tamamının katot konumuna geçirilmesi. Buişlem kurban anot tekniği olarak bilinir ve toprak altındaki sistemlerde ve su içerisindeki sistemlerde uygulanır.

Bir metal ne derece aktif ise, yani iyon haline geçme isteği ne derece yüksek ise, o metalin korozyona uğraması da o derece kolay olur. Standart elektrot potansiyelleri metallerin aktiflik durumu hakkında fikir verebilir. Standart elektrot potansiyeli daha pozitif olan metaller daha aktif sayılır. Ancak metal yüzeyinin pasifleşmesi nedeniyle bu kuraldan sapmalar olabilir.

Tablo 1. Standart Elektromotor Kuvvet Serisi

Metaller	Reaksiyonlar	Standart elektrot potansiyeli (redüksiyon)
Lityum	$\Leftrightarrow \text{Li}$ Li+1 +e-	-3,03 Volt
Potasyum	$\Leftrightarrow \text{K}$ K+1 +e-	-2,925 Volt
Sodyum	$\Leftrightarrow \text{Na}$ Na+1 +e-	-2,713 Volt
Magnezyum	$\Leftrightarrow \text{Mg}$ Mg+2 +2e-	-2,371 Volt
Alüminyum	$\Leftrightarrow \text{Al}$ Al+3 +3e-	-1,66 Volt
Çinko	$\Leftrightarrow \text{Zn}$ Zn+2 +2e-	-0,763 Volt
Krom	$\Leftrightarrow \text{Cr}$ Cr+2 +2e-	-0,74 Volt
Demir	$\Leftrightarrow \text{Fe}$ Fe+2 +2e-	-0,44 Volt
Kadmiyum	$\Leftrightarrow \text{Cd}$ Cd+2 +2e-	-0,402 Volt
Nikel	$\Leftrightarrow \text{Ni}$ Ni+2 +2e-	-0,23 Volt
Kalay	$\Leftrightarrow \text{Sn}$ Sn+2 +2e-	-0,14 Volt
Kurşun	$\Leftrightarrow \text{Pb}$ Pb+2 +2e-	-0,126 Volt
Hidrojen	$\Leftrightarrow \text{H}_2$ 2H+1 +2e-	0 Volt
Bakır	$\Leftrightarrow \text{Cu}$ Cu+2 +2e-	+0,33 Volt
Cıva	$\Leftrightarrow \text{Hg}$ Hg+2 +2e-	+0,792 Volt
Gümüş	$\Leftrightarrow \text{Ag}$ Ag+1 +e-	+0,799 Volt
Platin	$\Leftrightarrow \text{Pt}$ Pt+3 +3e-	+1,2 Volt
Altın	$\Leftrightarrow \text{Au}$ Au+3 +3e-	+1,45 Volt

### **Korozyon Hızı**

Metalin birim zamanda çözünme miktarı olarak tanımlanan korozyon hızının belirlenmesi, metal ve alaşımlarının korozyona karşı dayanımlarının belirlenebilmesi için önemlidir. Korozyon deneylerinin kantitatif olarak değerlendirilmesinde, değişik yöntemler mevcuttur. Korozyon hızı belirleme yöntemlerini başlıca iki grup altında toplayabiliriz. Korozyon hızının saptanmasında sağlıklı ve doğru sonucu verecek yöntem seçilmelidir.

### **1Elektrokimyasal olmayan yöntemler**

#### **Kütle kaybı yöntemi**

Yaygın olarak kullanılan korozyon ölçüm yöntemi olan kütle azalması yöntemi, hassas şekilde ağırlığı ölçülmüş bir maddenin, korozyona uğrayacağı ortama bırakılarak, belirli bir süre sonra çıkarılması ve yeniden tartım ile kaybedilmiş metal kütlelerinin hesaplanmasıdır. Kütle kaybından korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözücüde çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekir. Numune yüzeyine yapışan korozyon ürünleri, genellikle kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle çözündürülür. Gerekirse mekanik temizleme veya mekanik+kimyasal temizleme de kullanılabilir.

Kütle azalması, birim zamanda birim yüzey başına ağırlık azalması olarak verilir. Genel olarak desimetre kare için günde miligram ağırlık azalması en çok kullanılan birimdir.

$$\text{Korozyon hızı}(mdd) = \frac{\Delta W}{Axt}$$

Burada  $\Delta W$  kütle kaybını (mg), A yüzey alanı ( $\text{dm}^2$ ), t ise uygulanan zamanı (gün) göstermektedir.

Kütle azalması yönteminin basit ve uygulamada bazı kolaylıklara sahip olmasına karşın, birçok sakıncaları da vardır. Deney süreleri genellikle uzundur ve korozyon hızının yüksek olduğu durumlarda güvenilir sonuçlara ulaşmak zordur. Çünkü korozyon hızı değerleri o andaki korozyon hızını değil, başlangıçtan itibaren geçen uzun bir zaman diliminin ortalamasını vermektedir.

Kütle kaybı yöntemi ile korozyon hızı belirlenirken, çözünmenin homojen olması, korozyon sonucu oluşan ürünün ya tamamen çözünmesi ya da uygun bir çözücüde çözülerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekir. Ancak bu yöntemle yapılan ölçümlerin süreleri çok uzundur ve düşük korozyon hızlarında güvenilir sonuçlara ulaşmak oldukça zordur.

## **2. Elektrokimyasal yöntemler**

Günümüzde korozyon hızını belirlemek için elektrokimyasal yöntemler kullanılmaktadır. Korozyon olayında anot ve katot arasında geçen akım, elektrot potansiyelinde bir değişiklik meydana getirir. Değişime bağlı olarak denge potansiyeli, yani korozyon potansiyeli ve korozyon akım yoğunluğu ölçülebilir.

Korozyon akımının belirlenmesi için korozyon potansiyelinin ve akım-potansiyel eğrilerinin bilinmesi gerekir. Akım-potansiyel eğrileri akım veya potansiyelden birinin kontrollü olarak değiştirilmesine karşın diğerinin aldığı değerlerin grafiğe geçirilmesi ile elde edilir. **Korozyon hızı üç farklı şekilde hesaplanabilir:** *Tafelekstrapolasyon yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi ve alternatif akım empedans ölçme yöntemi.* Deneyde Tafel yöntemi kullanılacağı için burada sadece Tafelekstrapolasyon yöntemi açıklanmıştır.

### **Tafel ekstrapolasyon yöntemi:**

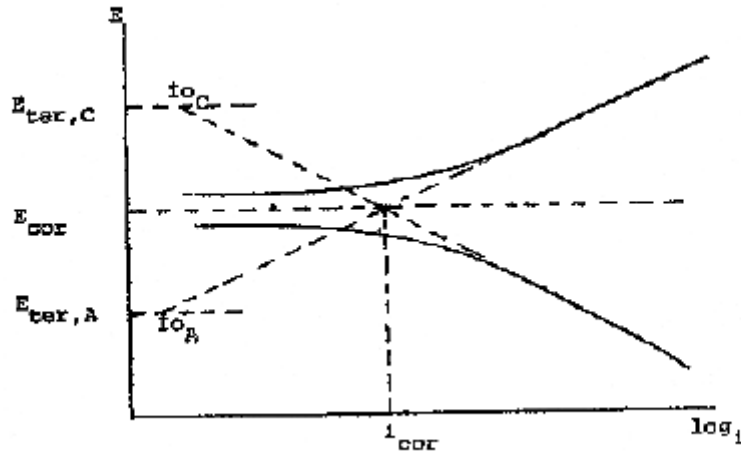
Korozyon potansiyelinde net bir akım vardır. Ama toplam anodik akım, toplam katodik akıma eşit olduğundan bu akım okunmaz. Doğrudan ölçülmeyen bu akıma korozyon akımı ( $I_{kor}(\mu A/)$ ) denir. Korozyon akımının elektrotun yüzey alanına bölünmesiyle de elde edilen akım yoğunluğu ( $I_{kor}(\mu A/cm^2)$ ) dur.

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak,



korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır (Şekil 1.6). Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40-50 mV sonra başlaması ve akımın 10 kat artmasına kadar sürmesi gerekir. Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir.

Bu yöntem hızlı sonuç verir. Anodik ve katodik Tafel eğrilerinin her ikisi de birbirini korozyon potansiyelinde kestiğine göre, düzgün elde edilen bir tanesinin ekstrapolasyonu da yeterlidir. Eğrinin ekstrapolasyonu ile korozyon akımını eğri üzerinden okumak olanaklıdır.



Şekil 3. Korozyon hızının  $i_{COR}$  belirlenmesi için anodik ve katodik Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline  $E_{COR}$  ekstrapolasyonu (Erbil, 1984).

## Deney 1: KOROZYON

### Kütle Kaybı Yöntemi ile Korozyon Hızının Belirlenmesi

#### Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Beher, 2x5 cm ebatlarında demir plaka, 100'er ml %3,5' lik NaCl ve 1M HCl çözeltileri, 1200 grit zımpara kağıdı.

#### Yapılışı

Demir plakalar 1200 grit zımpara kâğıdı ile zımparalanır. 100'er ml %3,5' lik NaCl ve 1 M HCl çözeltileri hazırlanır. Bu levhaların yüzeyi temizlenir. Temizlenen numuneler kurutulduktan sonra sabit tartıma getirilerek terazi ile tartılır. Boyutları ve kütlesi ölçülen numuneler, askıda kalacak şekilde, 50 ml' lik %3,5' lik NaCl ve 1 M HCl çözeltilerini içeren beherlere 4 saat süre ile daldırılır. Deneyin sonunda numuneler çözeltiden çıkarılır, yıkanır, kurutulur ve tekrar tartılır.

## Deney Verilerinin Değerlendirilmesi

Bu olaya ait katodik ve anodik tepkimeleri yazınız. Metalin deney sonucunda kütlelerinde meydana gelen azalmadan yararlanarak üstteki bağıntı ile korozyon hızını mdd olarak hesaplayınız. Korozyon hızına etki eden etmenleri yazarak, deney bileşenleri ve sonuçları değerlendiriniz. Ayrıca demir parçalarının yüzeyinde zamanla oluşandığı gözlemleyerek inceleyiniz ve tartışınız.

## Tafel Ekstrapolasyon Yöntemi ile Korozyon Akımının Belirlenmesi

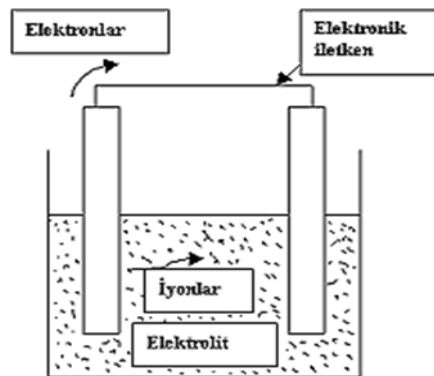
### Kullanılan Alet ve Kimyasallar

Doğru akım kaynağı, Ampermetre, 1200 grit zımpara, Pt elektrot, Çelik elektrot, 250 mL'lik beher, 500 mL %3,5 NaCl çözeltisi.

### Yapılışı

Aşağıda şekilde verilen deney düzeneği kurulur. 250 ml'lik bir behere yaklaşık 150 ml 1 M %3,5 NaCl çözeltisi koyulur. Deney hücresi içerisine, çalışma elektrotu olarak polyester ile kaplanmış çelik elektrot ve karşı elektrot görevini yapan Pt elektrot yerleştirilir. Öncelikle sistemden akım geçmeksizin, %3,5 NaCl çözeltisinin içine çalışma elektrotun ve referans elektrotun daldırılmasından itibaren 15 dakika geçinceye kadar sistemin dengeye gelmesi beklenir ve sistemin açık devresi bir avometre yardımı ile okunur.

Denge potansiyeline ulaştıktan sonra, önce katodik sonra anodik yönde  $\pm 500$  mV olacak şekilde doğru akım kaynağından potansiyel uygulanır ve elde edilen akım değerleri not alınır. Her 0,1 V potansiyel arttırıldığında devreden geçen akım avometreden okunur. Elde edilen akım değerleri not alınır.



Deney Düzeneği

## Deney Verilerinin Değerlendirilmesi

Ölçülen akım değerleri potansiyele karşı şekil 3'de olduğu gibi grafiğe geçirilir. Elde edilen grafiğin doğrusal kısımlarının kesiştiği noktadan korozyon akımı ve korozyon potansiyeli

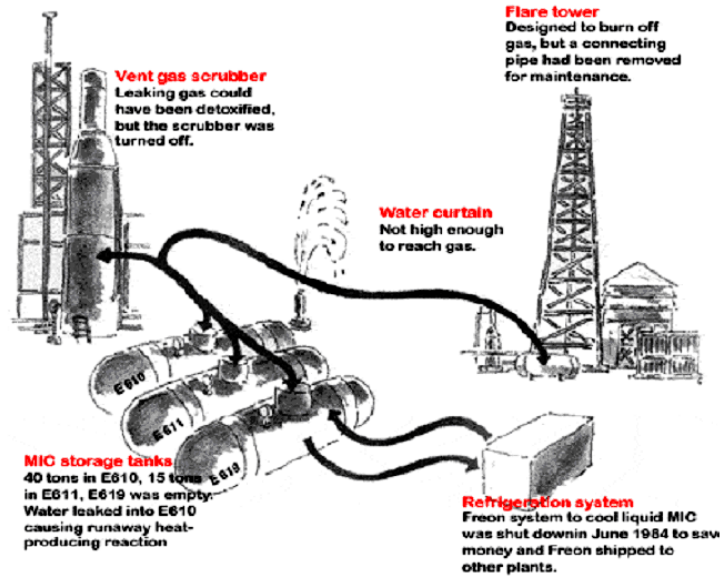
belirlenir. Ayrıca deneyler sırasında oluşabilecek katodik ve anodik reaksiyonları yazarak numune yüzeyini inceleyerek değerlendiriniz.

## **ÖNEMLİ BİLGİLER**

### **KOROZYON KAZALARI / KOROZYONUN ÖNEMİ (OKUMA PARÇASI)**

#### ***Bhopal Felaketi***

1984 yılında Hindistan’da gerçekleşen kaza ve ihmal endüstri tarihinin en büyük olayıdır. Methlyisocyanate (MIC) dolu 40 tonluk tankın korozyon etkisiyle patlayarak çevreye dağılması sonucu en az 15.000 kişi ölmüş ve 150.000 – 600.000 kişi sakat kalmıştır. Tanka su eklenmesi nedeniyle basınç ve sıcaklık çok yükselmiş ve bunun sonucu paslanmaz çelik tankta çok hızlı bir şekilde korozyon başlamıştır.



[http://en.wikipedia.org/wiki/Bhopal\\_Disaster](http://en.wikipedia.org/wiki/Bhopal_Disaster)

#### ***Aloha Kazası (Crevice-Aralık Korozyonu)***

28 Nisan 1988 günü, Aloha Airlines a bağlı bir BOEING 737 uçağı dünya uçuş tarihine girmiştir. Hawai’ye uçan uçak aniden büyük bir patlama yaşamıştır. Korozyon yüzünden uçağın yakıt paneli 24000 feet te parçalanmıştır. Şans eseri 90 yolcudan ölen olmamış fakat 60 kişi yaralanmıştır. Araştırmalar hasarın yakıt paneli üzerinde korozyonun hızlandırdığı yorulmadan kaynaklandığını göstermiştir.

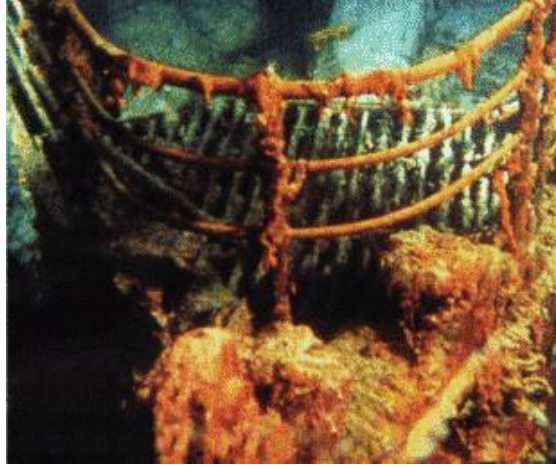
<http://www.corrosion-doctors.org/Aircraft/Aloha.htm>

#### **Batık Titanik’ te Korozyon**

What is happening to her now?

Titanik paslanıyor ve çok ilginç korozyon ürünleri keşfediliyor. Titanik ilk seferinde kaza ile batmıştı. Üzerinde herhangi bir korozyon reaksiyonu gelişmeden battığından, kontrollü bir bilimsel çalışma yapmak mümkün olmaktadır. Titanik'i kaplayan pas kahverengi ve demir oksihidroksitten oluşurken iç kısmı parlak portakal rengi olup 'goethite' [FeO(OH)]'den oluşmaktadır. Titanik'i çevreleyen pas içerisinde biyolojik aktiviteler incelendiğinde, sülfat redükleyici bakterilere rastlanılmıştır. Bu anaerobik (oksijensiz) ortamda hızla çoğalabilen bakteri türüdür. Çalışmalar biyolojik aktivitelerin Titanik'in korozyonundan çok önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Oksijenin yokluğunda bile demir yiyen bakteriler Titanik'i yemeğe devam edecek ve Titanik doğa tarafından yok edilecektir. Titanik' in 75-90 yaşında iken dağılacağı, çökeceği tahmin edilmektedir.

<http://www.corrosion-doctors.org/Landmarks/titan-corrosion.htm>



## ÜÇ BİLEŞENLİ SİSTEMLERDE KARŞILIKLI ÇÖZÜNÜRLÜK

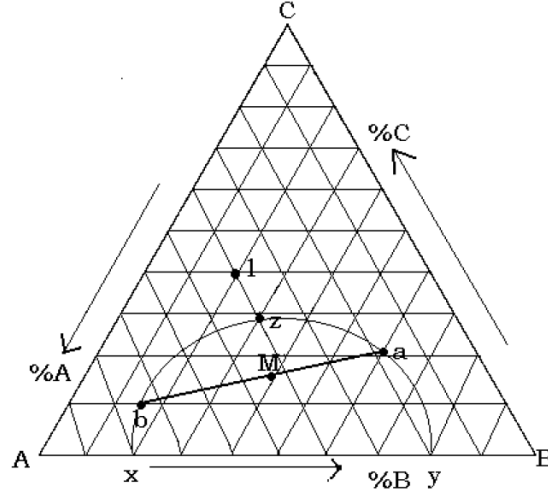
### Teorik Bilgi

**Faz**, bir sistemde şiddet özelliklerinin konuma bağlı olarak keskin bir değişim göstermediği bölgesidir. Başlıca faz türleri, katılar, sıvılar ve gazlardır. Plazma (iyonlaşmış gazlar) sıvı kristaller ve camlar da bazen farklı faz türleri olarak dikkate alınır. Katı ve sıvı fazlar **yoğun fazlar** olarak adlandırılır ve yoğun fazlarla değme halinde olan kendi türünden gaz fazlarına **buhar fazı** adı verilir. Hal değişkenleri arasında çizilen ve faz sınırlarını gösteren grafiklere ise faz diyagramı adı verilir.

Bir fazlı sistemlere homojen, çok fazlı sistemlere ise heterojen sistemler denir. Sıcaklık ve basınca bağlı olarak homojen ve heterojen sistemler arasında geçiş sağlanabilir. Sabit sıcaklık ve basınçta üç bileşenli bir sistemin çözünürlük ilişkileri düzlem koordinatlarla gösterilebilir. Üç bileşenli faz diyagramları eşkenar üçgenle gösterilir. Çünkü eşkenar üçgen koordinat sisteminde her üç bileşeninde oranlarını aynı grafikte gösterme imkanımız vardır. Üçgenin her bir köşesi saf bileşenleri gösterir ve diyagramdaki herhangi bir noktanın karşısındaki kenara dikey uzaklığı da, bileşenin karışımdaki oranını verir. Seçilen nokta ne olursa olsun üç mesafenin kesiştiği nokta üç bileşenin oranlarını gösterir. Üçgenin her bir ucu sadece saf bir bileşeni gösterirken kenarlar ise izobarik ve izotermal iki bileşenli sistemi gösterir. Çözünürlük diyagramının içindeki eğri, üç bileşenli sistemin karışabilirlik limitini gösterir. Bu deneyin amacı, su ve su içerisinde kısmen karışan diğer bir sıvının karışabilirlik limitini tayin etmektir. Çözünürlük limitleri iki karışabilen sıvının seri halde çözeltilerini hazırlayıp, üçüncü bir çözeltili ile titre etmek suretiyle ilk faz değişiminin gözüküğü andaki şartlar tayin edilmek suretiyle bulunabilir. Faz değişiminin gözlemlendiği andaki çözünürlük eğrisi üzerindeki nokta, karışımın bileşimini gösterir.

Bu deneyin oda sıcaklığında yapılması deneysel işlemleri kolaylaştırır. Eğer değişik sıcaklıklarda yapmak gerekirse deneyin gerçekleştiği sistem bir tüp veya ceketle atmosfer ile doğrudan temastan korunmalıdır.

Şekildeki diyagram, su ile birisi iyi karışan diğeri de kısmen karışan iki organik bileşiğin bulunduğu üçlü sistemin çözünürlük limitlerini gösterir. Eğer toplam bileşimi M ile gösterilen bir karışım hazırlanırsa, bu karışım a ve b ile gösterilen iki fazlı bileşenlere ayrılır. Böyle oluşan iki fazlı çözeltilere konjuge çözeltiler denir ve diyagramda da gösterilen bu iki nokta arasındaki çizgiye de bağlama çizgisi (tie-line) denir. Genel olara bu bağlama çizgiler üçgenin kenarlarına paralel değildirler.



Şekil 1. Üç bileşenli bir sistemin faz diyagramı

Eşkenar üçgenin köşelerine karışımı oluşturan saf maddeler (A, B ve C) yerleştirilir. Eşkenar üçgenin kenarları kütle yüzdesi ya da mol yüzdesine göre derecelenir. Kütle kesri yada mol kesri alınarak da aynı işlem yapılabilir. Şekilde görülen diyagramda A,B,C köşelerine saf maddeler yerleştirilir. Her maddenin bulunduğu köşenin karşısındaki kenarda bu maddenin miktarı sıfırdır. Yani A köşesinin karşısındaki bulunan BC kenarı üzerinde A maddesinin oranı, B köşesinin karşısında bulunan AC kenarı üzerinde A maddesinin oranı, C köşesinin karşısında bulunan AB kenarı üzerinde ise C maddesinin oranı sıfırdır. Karışım içerisinde A'nın derişimi C'den A ya doğru, B nin derişimi A dan B ye doğru C nin derişimi ise B den C ye doğru yükselmektedir. Eşkenar üçgenin içindeki her nokta bir üçlü karışımı simgelemektedir. Örneğin %40 A, %20 B, ve %40 C içeren bir üçlü karışım 1 noktası ile simgelenmektedir.

Bir sistemi tanımlayabilmek için bilinmesi gereken en az değişken sayısına sistemin serbestlik derecesi denir. Bir sistemin belirlenmesini sağlayacak toplam değişken sayısından, yazılabilen eşitlik kadar bağımlı değişken sayısı çıkarılırsa, bağımsız değişken sayısı yani sistemin serbestlik derecesi (F) elde edilir.

$$F=PC + 2 - [P + C (P - 1)] = C - P + 2$$

Böylece, C bileşeni bulunan ve P faz içeren bir sistemin serbestlik derecesi, C-P+2 dir. Bu bağıntı J. Willard Gibbs'in fazlar kuralı olarak bilinir.

Basınç ya da sıcaklıktan birinin sabit olması halinde ise  $F = C-P+1$  dir.

Üç bileşenli sistemlerin serbestlik dereceleri içerdikleri fazların sayısına bağlı olarak değişir. Buna göre üç bileşenli karışımların 1, 2 ve 3 faz içeren bölgelerindeki serbestlik dereceleri Gibbs'in faz kuralından sırayla

$$F=C+2-P$$

$$F=3+2-1=4$$

$$F=3+2-2=5$$

$$F=3+2-3=2$$

olarak hesaplanır. Buna göre, üç bileşenli bir faz diyagramında homojen bölgeyi tanımlayabilmek için birbirinden farklı en az dört değişkenin verilmesi gerekir. Bunlar sıcaklık, basınç ve üç bileşenden herhangi ikisinin derişimi olarak sıralanabilir.

Üç bileşenli karışımların faz diyagramları bilim ve teknolojiye çok kullanılır. Sıvı-katı ve sıvı-sıvı ekstraksiyonlarında kuramsal hesaplamalar üç bileşenli faz diyagramı kullanılarak yapılır. Çimento, refrakter ve cam gibi diğer seramik endüstrisi dallarında da üç bileşenli faz diyagramları önemli ölçüde kullanılır.

## **Deney**

### **Kullanılan Alet ve Kimyasallar**

50 mL' lik büret, erlen, pipet ,asetik asit (%100), kloroform,

### **Yapılışı**

5 mL'lik bir pipet kullanılarak, 250ml'lik bir erlen içerisine 5 ml benzen alınır üzerine 1ml su eklenir. Karışım berrak olana kadar asetik asitle titre edilir ve kullanılan asetik asit hacmi kaydedilir. Bu karışım üzerine 2 ml su ilave edilerek tekrar asetik asitle titre edilir. Daha sonra 3, 4, 5, 6 ml su eklenerek karışım berrak olana kadar asetik asitle titre edilir ve bütün sonuçlar bir tablo halinde hazırlanır.

### **Sonuçların Değerlendirilmesi**

- 1) Karışımlarda hacmin değişmediğini varsayarak her bir bileşen için hacimce yüzdeleri hesaplayın.
- 2) Eşkenar üçgen diyagram üzerinde bulduğunuz yüzdeleri gösteren noktaları işaretleyin ve bu noktaları birleştirerek denge eğrisini çizin.
- 3) Size bilinmeyen olarak benzen-su karışımı verilecektir. Bu karışım homojen oluncaya kadar asetik asit ekleyin ve eklediğiniz asetik asit hacmini kaydediniz. Karışıma 2ml su ekleyin ve tekrar homojen oluncaya kadar asetik asitle homojen oluncaya kadar titre ediniz. S bilinmeyendeki benzen-su hacim yüzdelerini bulunuz.

## **Sorular**

1. Fazlar arası denge koşulları nelerdir?
2. Deneyde neden %100 lük asetik asit kullanılmaktadır?
3. 2 bileşenli , 2 fazlı sistemin serbestlik derecesi nedir? Sistem değişkenleri neler olabilir?
4. Şiddet ve kapasite özelliği nedir? Tanımlayınız.