



T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ KİMYA BÖLÜMÜ

FİZİKOKİMYA LABORATUVARI

DENEYLERİ

HAZIRLAYANLAR

Prof. Dr. Mehmet COŞKUN

Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ

Yrd. Doç. Dr. Zülfiye İLTER

Yrd. Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES

DÜZENLEYEN

Abdurrahman ÖKSÜZ

ELAZIĞ - 2015

LABORATUVARA GELİRKEN YANINIZDA OLMASI GEREKENLER

Aşağıda yazılı olan malzemeleri mutlaka getirmeniz gerekmektedir. Bunlar olmadığı takdirde görevliler tarafından sizlere bu malzemeler kesinlikle verilmeyecektir.

- | | | | |
|------------------|---------------------------|-------------------------|----------|
| 1. Önlük | 2. Spatül | 3. Pens | 4. Huni |
| 5. Mezür | 6. Pipet | 7. Puar | 8. Fırça |
| 9. Temizlik bezi | 10. Cam kalem veya etiket | 11. Laboratuvar föyünüz | |

TEMİZLİK

Çalışma alanınızı mutlaka temiz tutunuz. Bu kazaların önlenmesi ve deneylerin daha iyi yürütmesi için oldukça önemlidir. Çalışma masanızda sadece laboratuvar kitabınızı ve defterinizi bulundurunuz. Diğer çanta ve malzemelerinizi tezgahın üzerine bırakmayınız. Terazî ve deney cihazları gibi aletlerin yanını ve kendisini kullanmadan önce ve sonra mutlaka temizleyiniz. Laboratuvar bitiminde nöbetçi olan öğrenciler ve asistanlar temizlik kontrollü yapacaklardır. Temizlik amacı ile her öğrenci mutlaka söylenecek olan malzemeleri getirmek zorundadır.

GENEL GÜVENLİK

Laboratuvar da sorumlu herhangi kişi olmadığı takdirde kesinlikle çalışmak yasaktır. Kapalı sistemleri kesinlikle ısıtmayınız. Tüp veya balonu ısıtmak gerektiğinde kendinize veya başka birine doğru tutmayınız. Belirlenmemiş deneyleri yapmayınız. Radyo, telefon ve benzer ses cihazlarının laboratuvar da kullanımı yasaktır. Uzun saçlar arkada mutlaka bağli olmalı, terlik ve sandalet gibi giyeceklerin laboratuvar da giyilmesine müsaade edilmeyecektir. Kimyasal atık ve kırık cam malzemeler yaralanmaya neden olacağı için çöpe ve lavaboya atılmamalı mutlaka asistanınızın söyleyeceği yere koymalısınız. Kaban, pardösö, mont gibi kıyafetlerinizi laboratuvar girişinde bulunan askılıklara asmanız gerekmektedir. Daha önceden hırsızlık olayları ile karşılaşıldığı için **kıymetli eşyalarımı** mutlaka yanınıza alınız, laboratuvar da ve diğer yerlerde bırakmayınız.

LABORATUAR ÖNCESİ

Laboratuvara gelmeden önce deneyin adını, deney öncesi bilgileri, mümkün olan reaksiyonları, formülleri ve deneyde dikkat etmeniz gereken noktaları yazınız. İyi bir hazırlık güvenli ve etkili bir laboratuvar çalışması için gereklidir. Bu nedenle her yeni deneye başlarken önce laboratuvar giriş sınavı yapılacaktır. Hocalarınız tarafından yeterli bulunmadığınız takdirde deneye başlatılmayacaktır. Genel bilgileri kitapta verildiği gibi aynen yazmayınız. Kendiniz anladığınız şekilde özet çıkartınız.

LABORATUVAR ESNASINDA

Notlarınızı temin ediniz. Deney esnasında meydana gelen değişiklikler, gözlemler, ve dikkat edilmesi gereken notları not ediniz? Deney esnasında sonuçları anlamak ve meydana gelen ve gelebilecek gözlemlerinizi de detaylı bir şekilde not ediniz. Düzgün bir not tutulduğunda yaptığınız çalışmaları görmemiz daha öğretici olacaktır. Nöbetçi grup laboratuvar dan çıkmadan temizliğini yapmalıdır.

BİR SONRAKİ HAFTA

Daha önceki deneye ait bilgiler tamamlanacaktır. Yeni bir çalışmaya başlamadan önce asistanınıza bunlar teslim edilecektir. Geç teslim etmeniz halinde deney rapor notunuz olmayacak. Geçerli bir nedeniniz ve özel bir durumunuz olması durumunda asistanınıza bunu bildirmeniz gerekmektedir.

1. FREUNDLICH ADSORPSİYON EĞRİSİNİN ELDE EDİLMESİ

Bir katının veya sıvı maddenin sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişimine **adsorpsiyon** denir. Konsantrasyonun artış haline **pozitif adsorpsiyon**, azalış haline de **negatif adsorpsiyon** denir. Yüzeyde konsantrasyonu artmış maddeye **adsorplanmış madde**, adsorplayan maddeye de **adsorplayıcı** veya **adsorban** adı verilir.

Adsorpsiyon olayı ile absorpsiyon olayını karıştırmamak gerekir. Absorpsiyon olayında, absorplanan madde, adsorplayıcı maddenin içine doğru yayılır. Adsorpsiyonda ise sınır yüzeyinde birikir.

Adsorplanan atom ya da taneciklerin katı yüzeyinde tutunması iki şekilde olur:

1. Adsorplanan madde katı yüzeyine zayıf Vander Waals bağlarıyla tutunur. Bu tip adsorpsiyona Vander Waals adsorpsiyonu veya fiziksel adsorpsiyon denir.

2. Adsorplayıcı katı ile gaz arasında kimyasal reaksiyondakilerine benzer kuvvetlerin bulunması halinde bir kimyasal adsorpsiyon meydana gelir.

Sabit sıcaklıkta adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge hacmi veya konsantrasyonu arasındaki bağıntıya **adsorpsiyon izotermi** denir. Çeşitli adsorpsiyon izotermi gözlendiği. Bunlardan biri de Freundlich İzotermi'dir. Freundlich izotermi aşağıdaki eşitlikte verilir:

$$\frac{x}{m} = k C^n$$

Bu denklemde x, m kütlesinin adsorpladığı madde miktarı; C, adsorplanan maddenin konsantrasyonu; k ve n birer sabitler. Bu denklemin logaritması alındığında,

$$\log \frac{x}{m} = \log k + n \log C$$

elde edilir. Eğer $\log \frac{x}{m}$ ordinata ve $\log C$ absise alınır bir grafik çizilirse bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi n'i, ordinatı kestiği nokta log k'yı verir. Burada;

m : Aktif karbon miktarı

x : Adsorbe olan asidin gr miktarı

1.1. Deneyin Amacı

Bu deneyde asetik asidin aktif kömür üzerindeki adsorpsiyonu incelenecek ve k ile n sabitleri bulunacaktır.

1.2. Deneyin Yapılışı

Deneyde gerekli alet ve malzemeler : N/2, N/4, N/8 ve N/16'lık asetik asit çözeltileri, 250 ml'lik erlen, 4 adet huni, 4 adet spor ve bağlantıları, süzgeç kağıdı, fenolftalein indikatörü, 1 Lt. 0.1 N NaOH çözeltisi ve 2'şer gramlık 4 adet aktif kömür.

Deney için;

1. 4 adet kapaklı erlene 2'şer gr kömür tozu tartılır. Üzerlerine sıra ile N/2, N/4, N/8 ve N/16'lık asetik asit çözeltilerinden 100 ml ilave edilir. Erlenler kapatılır ve düzenli olarak çalkalanır (yaklaşık yarım saat). Daha sonra yaklaşık bir saat beklenir.

2. Bekleme süresinin sonunda erlenler fazla sarsılmadan ve hepsi aynı anda ayrı ayrı süzülür. En seyreltik olandan 25 ml, diğerlerinden 10'ar ml örnekler alınarak fenolftalein indikatörü yardımıyla 0.1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir. Deney sonuçları aşağıdaki tabloda toplanır.

C₂'nin hesabı:

C₂: Asetik asidin son (denge durumu) konsantrasyonu.

$N_{CH_3COOH} \cdot S_{CH_3COOH} = N_{NaOH} \cdot S_{NaOH}$
denkleminde yararlanılır.

$$N_{CH_3COOH} = C_2$$

$$S_{CH_3COOH} = 10 \text{ mL (veya 25 mL)}$$

$$N_{NaOH} = 1/10$$

Böylece

$$C_2 = S_{NaOH} / 100 \text{ olur.}$$

X'in hesabı:

X, adsorplanan madde miktarıdır ve $X = C_1 - C_2$ 'dir. Burada C_1 : Asetik asidin başlangıçtaki konsantrasyonu

Yalnız bu değer mol/L boyutunda olduğu için tanım gereği g/L'ye çevirmek gerekir. O zaman,

$$X = (C_1 - C_2) / 60 \text{ olur.}$$

60, asetik asitin molekül ağırlıdır.

Daha sonra log x/m ve log C_2 değerleri bulunur. log x/m ordinata, log C_2 absis eksenine alınıp bir grafik çizilir. Elde edilen doğrudan n ve k sabitleri bulunur.

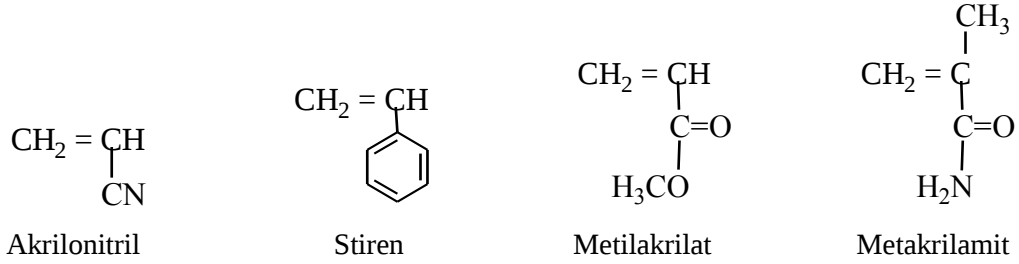
1.3. Sorular

1. Adsorpsiyon ve absorpsiyonu ayrı ayrı tanımlayınız?
2. Kaç türlü adsorpsiyon vardır? Bunlar arasındaki farklar nelerdir?
3. Adsorpsiyon izotermi ne demektir? Langmiur ve BET izotermelerini açıklayınız?
4. Adsorpsiyon ısısını tanımlayınız?
5. Adsorban ve kurutucu arasında ne fark vardır?

CH ₃ COOH Çözeltisi	Kömür Miktarı m(g)	CH ₃ COOH İlk Kons. C ₁ (mol/L)	CH ₃ COOH Son Kons. C ₂ (mol/L)	Absorplanan CH ₃ COOH x = C ₁ - C ₂ (mol/L)	X (g / L)	X / m

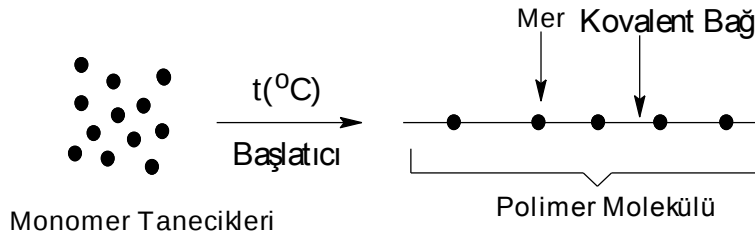
DENEY NO : 2**2. STİREN'İN POLİMERİZASYON REAKSİYONU****2.1. Ön Kavramlar**

Monomer : Birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük molekül ağırlıklı maddelerdir. Birkaç monomer formülü aşağıda verilmiştir.



Polimer: Çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir.

Mer : Polymerde tekrarlanan birimlere denir.



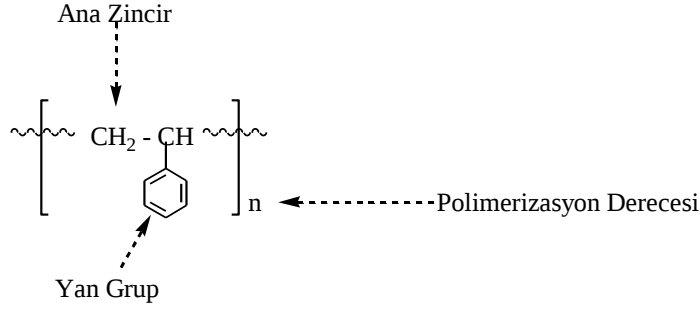
Şekil 1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesi sonucu polimer molekülünün şematik görünümü

Monomer molekülleri Şekil 1.'de basitçe gösterildiği gibi polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer moleküllerine dönüşürler. Bu polimer zincirinde yüzlerce, milyonlarca mer bulunabilir.

Ana Zincir : Zincir boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilir.

Yan Grup : Polimer ana zincirindeki atomlara ayrıca yan grup denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Örneğin polivinil klorürün ana zincirini karbon atomları oluştururken, yan grupları hidrojen ve klor atomları oluşturur.

Polimerizasyon Derecesi : Zincir başına düşen tekrarlanan birim sayısıdır. Zincir sonunda alt indis olarak gösterilir.

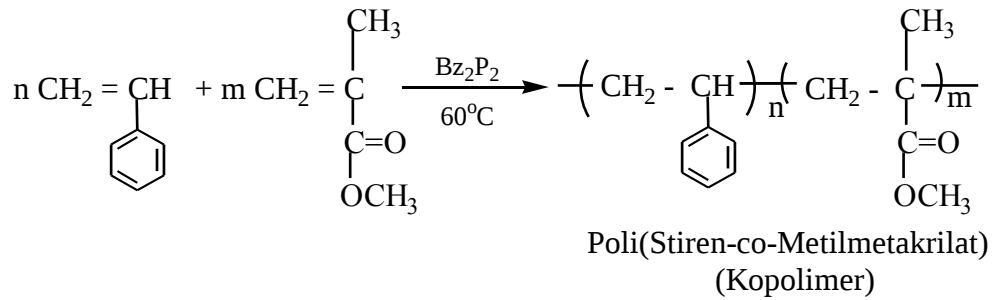
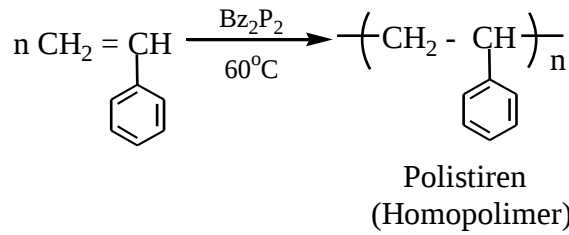


Şekil 2. Polistiren üzerinde ana zincir, yan grup ve polimerizasyon derecesinin görünüşü

Polimer Türü	Polimerin Tekrarlanan Birimi (Mer)
$\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)_n$	$\text{—CH}_2 - \text{CH}_2 \text{—}$
$\left(\text{CF}_2 - \text{CF}_2 \right)_n$	$\text{—CF}_2 - \text{CF}_2 \text{—}$
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right)_n$	$\text{—CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \text{—}$
$\left(\text{CH}_2 - \underset{\text{C=O}}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{CH}_2}} \right)_n$	$\text{—CH}_2 - \underset{\text{C=O}}{\underset{\text{OCH}_3}{\text{CH}_2}} \text{—}$

Aynı cins monomerlerin birbiri ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerlere **Homopolimer**, iki farklı monomerin birbiri ile reaksiyonu sonucu elde edilen polimerlere **Kopolimer** ve üç değişik monomerin birbiriyle reaksiyonu sonucu **Terpolimerler** elde edilir.

Örnek:



2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri aşağıda verilmiştir.

1.Kaynağına Göre Polimerler

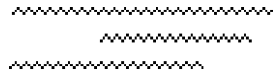
- a) Doğal Polimerler b) Sentetik Polimerler

2. Yapılarına Göre Polimerler

- a) Organik Polimerler (Karbon Zincirli Polimerler, Heterozincirli Polimerler)
- b) İnorganik Polimerler

3. Polimer Moleküllerinin Yapısına Göre

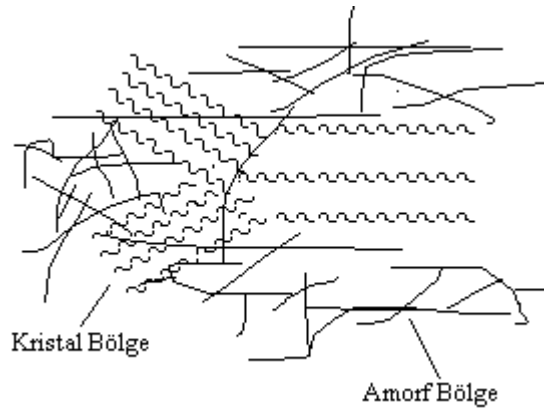
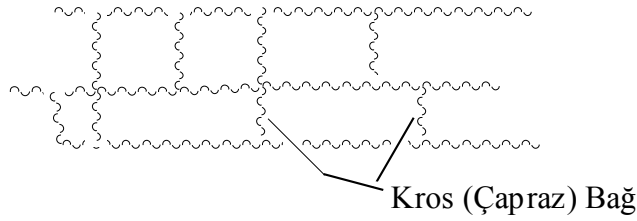
Lineer zincir polimerleri,



Dallanmış zincir polimerleri



Ağ yapılı (=network) polimerler



4. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler

a) Termoplastik Polimerler

Isıtıldıkları zaman önce yumuşar sonra erirler. Defalarca ısıtma ve soğutma işlemi yapılmasıyla polimerin özelliklerinde değişiklik olmaz.

b) Termosetting polimerler

İlk ısıtma ile yumuşar ve erirler. bu arada zincirler arasında çapraz bağlar oluşur. Zincirler birbirlerine bağlanır ve network (= ağ yapı) yapı oluşur. Tekrar soğutulduğunda artık polimer ilk ısıtmadan önceki özelliklerini göstermez. Tekrar ısıtıldığında erime olmaz. Daha çok ısıtılırsa polimerde zincir kırılmaları yani degradasyon olur. Termosetting polimer, polimerizasyon reaksiyonu sırasında da oluşabilir. Bu durumda ilk ısıtma ile de erime olmaz.

5. Uzaydaki Yapılarına Göre Polimerler (Sterospesifik Polimerler)

İzotaktik, sindiyotaktik ve ataktik olmak üzere üçe ayrılırlar.

6. Oluşan Reaksiyonlarına Göre Polimerler

Kondenzasyon Polimerleri : Kondenzasyon reaksiyonu ile oluşan polimerler

Katılma Polimerleri : Katılma reaksiyonu sonucu oluşan polimerler

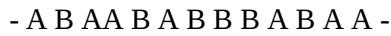
7. Yapısında Bulundurduğu Merlerin Türlerine Göre Polimerler

Homopolimer : -AAAAA- gibi tek bir monomerden elde edilen polimer

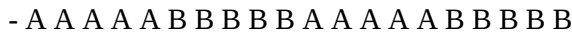
Kopolimer : İki monomerden elde edilen polimerdir. Yapıdaki iki çeşit merin birbirine göre bulunma sırası dikkate alınır, A ve B iki çeşit meri gösterebilir;



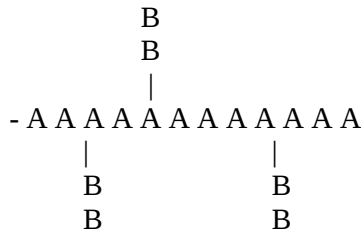
Ardışık Kopolimer



Gelişigüzel(Random) Kopolimer



Blok Kopolimer



Graft Kopolimer

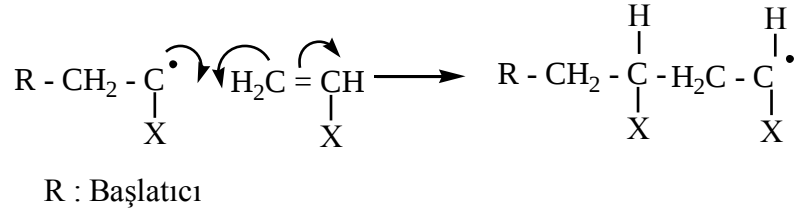
2.3. Polimerin Sentezi

Polimerin sentezi farklı kimyasal reaksiyonlardan yararlanılır ve bu tepkimeler oluşum mekanizmaları açısından aşağıda verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanır.

a) Katılma Polimerizasyonu (Radikalik ve iyonik katılma)

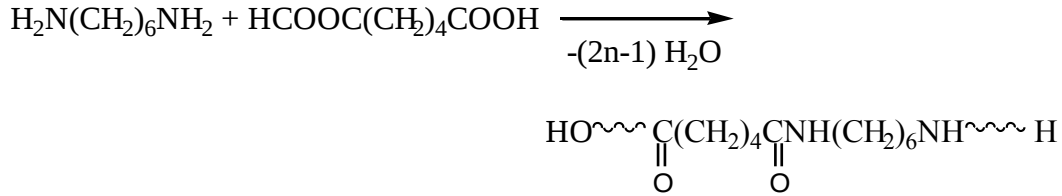
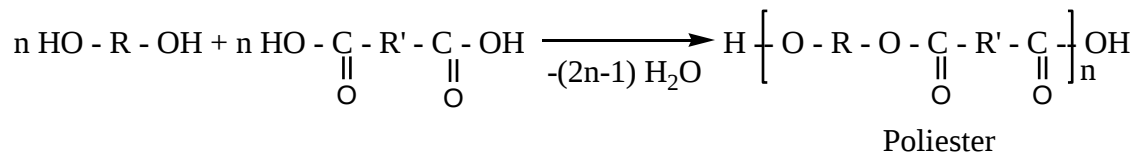
Radikalik Katılma

Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler.



İyonik Katılma

Genel olarak büyüklükleri farklı iki molekül arasında meydana gelen reaksiyonları kapsar. Bu tür reaksiyonların en önemli örneği kondenzasyon polimerizasyonudur. Kondenzasyon reaksiyonlarında -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel grup taşıyan iki ayrı molekül birleşir, bu sırada H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük bir molekül ayrılır.



2.4. Polimerizasyon Prosesleri

- | | |
|--------------------------------|------------------------------|
| a) Kütle Polimerizasyonu | b) Çözelti Polimerizasyonu |
| c) Süspansiyon Polimerizasyonu | d) Emülsiyon Polimerizasyonu |
| e) Ara Yüzey Polimerizasyonu | f) Elektro polimerizasyon |

2.5. Deneyin Amacı

Farklı başlatıcı oranlarında polimerleşme zamanının ve veriminin hesaplanması.

2.6. Deneyin Yapılışı (Stirenin Kütle Polimerizasyonu)

Deneyde İçin Gerekli Malzemeler : 2 adet cam ampul, baget, stiren monomeri, etil alkol (çöktürücü), diklorometan (çözücü), başlatıcı (benzoil peroksit).

Deneyin Yapılışı : İki polimerizasyon ampulüne 1'er ml stiren konulur, ardından ampullerden birisine ağırlıkça (monomere göre) % 1, diğerine % 2 başlatıcı (benzoil peroksit) konulur. Ampullerdeki monomerler argon gazından geçirilerek hemen ağızları kapatılır. 60°C'de ayarlı su banyosunda 2 saat bekletilir. (karışımın viskozitesindeki artışı izleyiniz?) Sonra polimerizasyon tüpleri su banyosundan çıkarılır, oda sıcaklığında soğutulur. Oluşan polimeri çöktürmek amacıyla karışım az diklorometan veya kloroformda çözülür, 10-15 ml kadar etilalkole damla damla dökülerek hızlıca karıştırılır. Çöken polimer süzülerek ayrılır ve kurutmaya bırakılır (gerekirse çözüp çöktürme işlemi tekrarlanır). Aynı işlemler ikinci polimerizasyon ampulü için de uygulanır.

2.6. Sorular

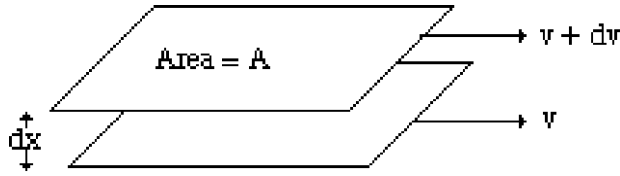
1. Polimer verimi, zamanla ve başlatıcı oranlarıyla nasıl değişir?
2. Hazırlanan bir polimer nasıl karakterize edilir?
3. Çöktürme niçin yapılır? İkinci çöktürme işlemlerine neden gerek duyulabilir?
4. Polimerlerin elde ediliş reaksiyonlarını yazınız?
5. Başlatıcı nedir? Polimerin katılma reaksiyonlarında kullanılan başlatıcıları yazınız?

	Başlatıcı Oranı	Süre	Verim (%)	Sıcaklık
Monomer I				
Monomer II				

3. VİSKOZLUK ENERJİSİNİN TAYİNİ VE VİSKOZİTE

3.1. Tanım

Viskozite : Bir akışkanın (sıvı veya gaz) viskozitesi, akışkan üzerine uygulanan kaydırma kuvvetinin karşılaştığı sürtünme direncinin bir ölçüsüdür. bir akışkan bir yüzey üzerinden geçerek aktığı zaman, yüzeye hemen komşu olan akışkan tabakası durgun haldedir, yüzeyden itibaren birbirini izleyen tabakaların hızları giderek artar, yani yüzeye yakın tabakaların hızları düşük, yüzeyden uzak olan tabakaların hızları ise daha yüksektir. Şekil 1'de dv kadar akma hızı farkına sahip ve birbirlerinden dx kadar bir mesafe ile ayrılmış halde, bir akışkan içerisinde birbirine paralel iki tabaka görülmektedir. Newton'un viskoz akış (diğer adıyla laminar veya tabakalı akış) kanununa göre, sıvı içerisinde iki komşu tabakanın birbirine göre hareketine direnç gösteren F sürtünme kuvveti, A alanı ve dv/dx (hız gradienti) ile orantılıdır. Bu durum denklem 1'de matematiksel olarak ifade edilebilir.



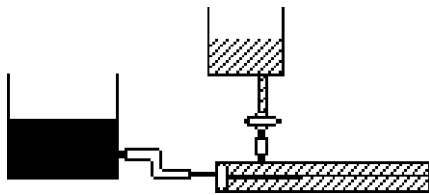
Şekil 1. Viskozite katsayısının (η) tanımı. Her birinin alanı A olan ve birbirinden dx kadar bir uzaklıkta bulunan paralel iki akışkan tabakası. Tabakalar arası hız farkı dv 'dir.

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (1)$$

Orantı katsayısı η , "viskozite katsayısı" veya basitçe "viskozite" olarak bilinir. Viskozitenin tersi olan akıcılık ($1 / \eta$) ise ϕ simgesiyle gösterilir.

SI birim sisteminde viskozitenin birimi pascalxsaniedir (Pa.s). Pa.s (pascal x saniye) birimi $\text{kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ile eşdeğerdir. CGS birim sistemindeki viskozite birimi ise poise ($\text{g cm}^{-1}\text{s}^{-1}$)'dir. 1 poise (puvaz) = 0.1 Pa.s veya 1Cp (santipuvaz) = 1 mPas (mili Pa.s)'dır.

Eşitlik 1'in uygulandığı akış, laminar (tabakalı) veya Newtonian akış veya diğer adıyla viskoz akış adıyla bilinir. Bu akış şeklinde, moleküler hızların net bileşeni sıvının akış yönünde olup, akan sıvı tabakalarının birbirini kesmediği düşünülür. Sıvının akış hızının çok büyük olmadığı durumlarda ancak laminar akış şekli gözlenir. Hızlı akma durumlarında, tabakalı akış kaybolup türbülanslı akış (diğer adıyla girdaplı akış) şekli ortaya çıkar. Bu akışta, akan sıvı tabakaları birbirini keser ve bu durumda Eşitlik 1 artık uygulanmaz. Bu akış tipleri, 1883'de ilk defa Osborne Reynolds tarafından yapılan bir deneyle ortaya konmuştur. Reynolds'un deneyinde, cam bir boru içi su dolu bir depoya bağlanmış olup, boru içindeki suyun akma hızı arzu edilen değere ayarlanabilmektedir. Borunun giriş ucuna bir nozul (emzik) konularak, boru içerisine renklendirilmiş su verilebilmektedir. Bu deneye ait düzenek Şekil 2'de görülmektedir. Reynolds, yapmış olduğu deneyler sonucunda, suyun akma hızı az olduğunda renkli suya ait akım iplikçığının bütün boru boyunca devam ettiğini görmüştür.



Şekil 2. Reynold deneyine ait düzenek

Reynolds, bu deneyi borunun değişik noktalarındaki kesitlere uygulamış ve bu kısımlarda renkli suya ait akım iplikliğinin bozulmadığını ve akışkanın birbirine paralel ve düz doğrular boyunca aktığını görmüştür. Akışkanın akım hızı arttırıldığında, hızın belirli bir değerinden sonra renkli suya ait akım iplikliğinin ortadan kalktığı ve bütün su kütlesinin renklendiği görülmüştür. Diğer bir ifadeyle, yüksek akış hızlarında, suyu meydana getiren parçacıklar borunun uzun eksenine boyunca birbirine paralel hareket etmeyip, borunun kısa eksenine boyunca da hareket etmeye başlarlar ve böylece tam bir karışma (yani türbülans) meydana gelir. Akımın bu şekilde bir ipten diğerine değiştiği andaki sıvı akım hızı "kritik hız" olarak adlandırılır. Reynolds, daha sonra yaptığı deneylerde bu iki tip akış şeklinin meydana geliş şartlarını incelemiş ve kritik hızın; boru çapına, akışkanın akış hızına, yoğunluğuna ve viskozitesine bağlı olduğunu bulmuş ve bu dört faktörün sadece bir şekilde gruplandırılabilceğini göstermiştir. Reynolds'un ileri sürdüğü ve Reynolds sayısını (Re) olarak bilinen ifade,

$$Re = \frac{dvp}{\eta} \quad (2)$$

şeklinde verilmektedir. Burada, d, borunun iç çapı; v, boru boyunca akışkanın ortalama akım hızı (bu hız, akışkanın hacimsel debisi borunun kesitine bölünerek bulunur); ρ , akışkanın yoğunluğu; η ise akışkanın viskozitesidir. Boyutsuz (birimsiz) bir grup olan Reynolds sayısı, hidrodinamik incelemelerde büyük bir önem taşır ve kimya mühendisliğinde yaygın şekilde kullanılır. Reynolds sayısının 2000'den büyük olduğu değerlere karşılık gelen akış hızlarında, türbülans ile karşılaşılır.

Bazı kolloidal süspansiyonlar ve polimer moleküllerinin çözeltileri için viskozite, kayma hızına bağlı olup bu durum Newtonian olmayan davranış olarak bilinir. Kayma gerilimi (veya kayma zoru) süspanse olmuş parçacıkları yönlendirir veya onların düzenlerini değiştirirse, kayma hızı arttıkça viskozite azalması görülebilir.

3.2. Viskozite Ölçüm metotları

3.2.1. Kapiler akış metotları

Viskozite ölçümleri genellikle akışkanın, dairesel kesitli bir boru içerisinden akıtılmış akma hızının ölçülmesi ile yapılır. Bu hız verisi elde edildikten sonra, borunun boyutları ve etkiyen basınçtan, Poiseuille tarafından geliştirilen teoriye dayanarak viskozite hesaplanır. Sıkıştırılamayan bir akışkanın; uçlarındaki basınçların P_1 ve P_2 , yarıçapının r ve uzunluğunun l olduğu bir boru içinden aktığını düşünelim. Borunun duvarındaki sıvı durgun haldedir; akış hızı borunun merkezinde maksimuma erişir. l uzunluklu ve R yarıçaplı bir silindirin yüzey alanı $2\pi r l$ 'dir ve Eşitlik 1'e göre böyle bir sıvı silindirine etkiyen sürtünme kuvveti;

$$F = - \eta \frac{dv}{dr} 2 \pi r l \quad (3)$$

şeklinde verilir. Burada hız gradienti adı verilen dv/dr negatif bir niceliktir. F kuvveti, bu silindirdeki akışkanı iten kuvvet (basınç kuvveti) tarafından tamamen dengelenir. Bu kuvvet, silindirin kesit alanı olan πr^2 ile basınç farkının ($P_1 - P_2$) çarpımıdır. Böylece,

$$- \eta \frac{dv}{dr} 2 \pi r l = \pi r^2 (P_1 - P_2) \quad (4)$$

veya

$$dv = - \frac{r}{2\eta l} (P_1 - P_2) dr \quad (5)$$

ifadesi bulunur. Bu ifadenin belirsiz integrali alınırsa,

$$v = - \frac{(P_1 - P_2)}{4\eta l} r^2 + \text{sabit} \quad (6)$$

eşitliği elde edilir. $r = R$ olduğu zaman hız sıfır olduğundan; integral sabiti,

$$\text{sabit} = \frac{(P_1 - P_2)}{4\eta l} R^2 \quad (7)$$

ve bu sebepten,

$$v = \frac{P_1 - P_2}{4\eta l} (R^2 - r^2) \quad (8)$$

değerini alır. Birim zamanda borudan akan sıvının toplam hacmi (dV / dt), her bir kesit elementi üzerinde integrasyonla bulunur. Her bir element $2\pi r dr$ kadar bir yüzey alanına sahiptir ve bu sebepten,

$$\frac{dV}{dt} = da.v = \int_0^R 2\pi r v dr \quad (9)$$

$$= \frac{(P_1 - P_2) \pi}{2\eta l} \left\{ R^2 \int_0^R r dr - \int_0^R r^3 dr \right\} \quad (10)$$

$$= \frac{(P_1 - P_2) \pi R^4}{8\eta l} \quad (11)$$

şeklindeki "Poiseuille denklemi" elde edilir. Son eşitliği t , $0 \rightarrow t$ integral alınırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$V = \frac{\Delta P \pi R^4}{8\eta l} t \quad \text{veya} \quad \eta = \frac{\Delta P \pi R^4 t}{8V l} \quad (12)$$

Burada t ; uygulanan ΔP basıncında, r yarıçaplı ve l uzunluklu bir kapiler boru içerisinde sıvının V hacminin akması için gerekli zamanı göstermektedir.

Bir sıvının viskozitesi yukarıda türetilen Eşitlik 12 kullanılarak bulunabileceği gibi, düşey boru kullanılması halinde borunun çıkış ve giriş uçları arasındaki akışkan basınçlarının farkı (ΔP), sıvılarda hidrostatik basınca eşit alınabilir,

$$\Delta P = l \rho g \quad (13)$$

Burada ρ sıvının yoğunluğu, g ise yerçekimi ivmesidir. Böylece Eşitlik 12 ve 13'ten;

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

Bu eşitlikteki ρt çarpanının katsayısı olan çarpanlar aynı bir viskozimetre için sabittir.

$$k = \pi R^4 g / 8V \quad (14)$$

Bu sabiti kullanarak eşitliği yeniden yazarsak,

$$\eta = k \rho t \quad (15)$$

elde edilir. Eğer Eşitlik 15, aynı viskozimetrede iki ayrı sıvı için yazılıp taraf tarafa oranlanırsa;

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\rho_2 t_2}{\rho_1 t_1} \quad (16)$$

Burada 2 indisiyle gösterilen büyüklükler viskozitesi tayin edilecek sıvıyla alakalı, 1 indisiyle gösterilen büyüklükler viskozitesi bilinen sıvıyla (referans sıvıyla) alakalıdır.

Oswald viskozimetresi veya Ubbelohde viskozimetresi (Şekil 3) kullanılarak viskozitesi bilinen ve bilinmeyen sıvıların belli hacimlerinin (V) akma zamanları bulunur ve bu bilgilerden (ρ_1 ve ρ_2 biliniyor) Eşitlik 16 yardımıyla viskozitesi bilinmeyen sıvının viskozitesi bulunur.

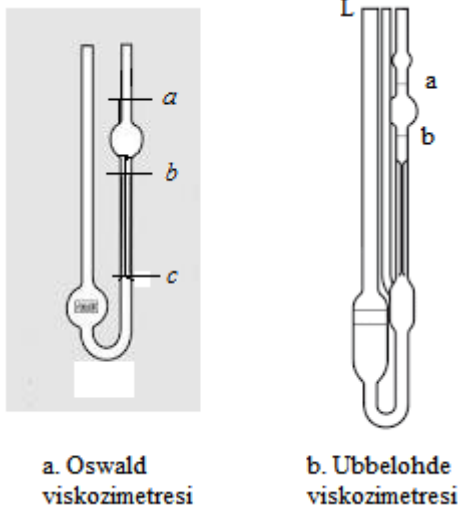
$$\eta = A e^{E_a / RT} \quad (17)$$

denklemin viskozite katsayısının sıcaklığa bağlılığını göstermektedir. Bu denklemin her iki tarafının logaritması alındığında;

$$\log \eta = \log A + \frac{E_a}{2.303 \times R} \cdot \frac{1}{T} \quad (18)$$

elde edilir. Denklemdaki A bir katsayı, E_a : viskozluk enerjisini gösterir. Değişik sıcaklıklarda bir sıvının viskozite katsayıları tayin edilip $\log \eta - 1/T$ grafiği oluşturulursa bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden E_a hesaplanır.

$$E_a = \text{eğim} \times 2.303 \times R \quad (19)$$



Şekil 3. Viskozite ölçümünde kullanılan iki ayrı viskozimetre

3.1.2. Düşen Küre Metodu

Stokes'e göre r yarıçaplı bir küre bir sıvı içerisinde sabit bir v hızı (dx/dt) ile düşerken karşılaştığı sürtünme kuvveti (Şekil 4);

$$F = 6 \pi \eta r v \quad (20)$$

ifadesiyle verilir. $6 \pi \eta r$ çarpımına "Stokes katsayısı" veya "sürtünme katsayısı" adı verilir. Sıvı içerisinde sabit v hızıyla düşen küre üzerine etkiyen sürtünme kuvveti, kürenin sıvı içerisindeki ağırlık kuvvetine eşittir. Böylece,

$$mg = 6 \pi \eta r v \quad (21)$$

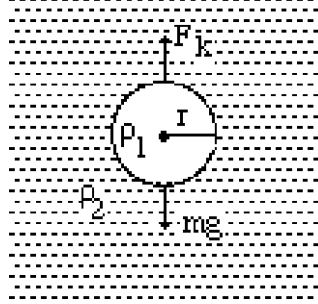
veya

$$\frac{3}{4} \pi r^3 (\rho_1 - \rho_2) g = 6 \pi \eta r v \quad (22)$$

ve buradan

$$\eta = \frac{2r^2 (\rho_1 - \rho_2) g}{9 v} \quad (23)$$

bağıntısı elde edilir. Böylece, yarıçapı r ve yoğunluğu ρ_1 olan bir kürenin yoğunluğu ρ_2 olan bir sıvı içerisindeki düşme hızı (v) bulunup; Eşitlik 23'den viskozitesi hesaplanabilir. Bu metot özellikle, büyük molekülü polimerlerin derişik çözeltilerinde olduğu gibi, yüksek viskoziteye sahip çözeltiler için uygundur.



Şekil 4. ρ_2 yoğunluğundaki bir sıvı içerisinde düşmekte olan ρ_1 yoğunluklu ve r yarıçaplı bir küre. Küreye yukarı doğru etkiyen sürtünme kuvveti ile kürenin sıvı içerisindeki ağırlık kuvvetinin birbirine eşit olduğu andaki sabit v hızı, "limit hız" olarak adlandırılır.

3.1.3. Döner Silindir Metodu

Viskozite ölçümünde kullanılan diğ er bir alet, döner silindir viskozimetresidir. Bu aletle, dış silindirde sıvının dönmesi sağlanır; bu içteki silindire bağı lı olan tele bir tork (burkulma kuvveti) uygulanmasına yol açar. Alet, viskozitesi bilinen sıvılarla kalibre edilir ve böylece tork'tan viskozite hesaplanır.

3.2. Sıvıların Viskozitesi Üzerine Sıcaklık ve Basınç Etkisi

Çoğ u sıvıların viskozitesi, artan sıcaklıkla azalır. Boşluk (hole) teorisine göre, bir sıvı içerisinde boşluklar bulunmaktadır ve moleküller sürekli boşluklara hareket ederler. Bu olay akış a izin verir, fakat bir molekülün bir boşluğ a taşınması bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğ undan enerji gerektirir. Yüksek sıcaklıklarda, aktivasyon enerjisi daha kolay temin edilebildiğ inden, sıcaklık yükseldikçe sıvı daha kolay akar. Viskozitenin sıcaklıkla değı şimi, aşağıdaki ifadeye oldukça iyi uyar:

$$\eta = A \exp (E_a / RT) \quad (24)$$

Burada E_a viskoz akış a ait aktivasyon enerjisidir. Bir sıvının akıcılığ ı da kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi sıcaklıkla üst el bir şekilde değı ştiğ inden, viskozite ölçümlerinde sıcaklık kontrolüne önem verilmektedir.

Diğ er yandan, artan basınçla bir sıvının viskozitesi azalır, çünkü basıncın artırılması sıvı içerisindeki boşluk sayısını azaltır ve bunun sonucu moleküllerin hareketi zorlaş ır.

3.3. Gazların Viskozitesi

Bir akış kan içerisinde, farklı hızlarla hareket eden iki paralel plaka arasındaki sürtünme kuvvetinden dolayı, viskozitenin ortaya çıkt ığ ını gördük. Gazlara ait viskozite teorisi sıvılarınkinden çok farklıdır. Bu deneyde, bizim asıl konumuz sıvıların viskozitesi ile ilgili olduğ undan, gazların viskozitesine çok kısa bir şekilde değ ineceğ iz.

Gazlarda, iki paralel plaka arasındaki sürtünme kuvvetinin doğ ması, moleküllerin bir plakadan bir diğ erine geçmesinin bir sonucudur. Gazların viskozite modelini anlayabilmek için faydalı bir benzetme olarak; Δv kadar farklı hızlarla paralel hatlar üzerinde aynı yönde hareket eden iki treni göz önüne alabiliriz. Yolcuların bu trenden diğ erine atlayarak eğ lenen garip kişiler olduklarını düş ünelim. Hızlı giden trenden yavaş giden trene atlayan bir yolcu yavaş giden trene $m\Delta v$ kadar bir momentum aktarır ve bunun sonucu onun hızını artırıcı bir etki yapar. Bu olayın

aksi olursa, yani yavaş seyreden trenden hızlı seyreden trene bir yolcu atladığında $m\Delta v$ kadar bir momentumu hızlıdan alır ve onu hızını yavaşlatıcı bir etki yapar. Sonuç olarak, trenlerin hızları eşitlenmeye doğru gider ve net etki trenler arasında sanki bir sürtünme varmış gibi kendini gösterir. İşte aynı durum akmakta olan gaz katmanları (veya düzlemleri) arasında söz konusudur. Gazlara ait viskozite ifadesi aşağıdaki şekilde verilmektedir.

$$\eta = \frac{(m k T)^{1/2}}{\pi^{3/2} d^2} \quad (25)$$

Teorik olarak türetilmiş olan bu ifade deneysel olarak da doğrulanmıştır. Bu ifadeye göre bir gazın viskozitesi molekül çapına (d), molar kütle (m) ve sıcaklığa (T) bağlıdır. Gazın yoğunluğu ve basıncı gazın viskozitesine etki etmez. Bu durum ilk bakışta şaşırtıcı gibi gözükmemekte ise de, açıklanması zor değildir. Daha yüksek yoğunluklarda, bir tabakadan komşu tabakaya daha çok sayıda molekül atlar, fakat ortalama serbest yol (λ) daha kısa olduğundan her bir atlama daha az momentum aktarımına yol açar. Böylece bu iki etki birbirini yok eder.

Ayrıca Eşitlik 25'den viskozitenin sıcaklığın kareköküyle arttığı görülür. Deneysel olarak da doğrulanmış olan bu tahmin, sıvılardaki durumun tam tersidir. Sıcaklıkla viskozitenin artışı basitçe şöyle açıklayabiliriz: Sıcaklık yükseldikçe bir tabakadan komşu tabakaya daha çok sayıda molekül geçer ve böylece tabakalar arası sürtünme ve de viskozite artar.

3.4. Çözeltilerin Viskozitesi

Temel prensiplere dayalı olarak çözeltilerin viskozitelerinin iyi bir şekilde irdelenmesi zor bir iştir. Bundan dolayı, çözeltilerin viskoziteleri daha ziyade deneysel olarak incelenmektedir. Özellikle, polimer moleküllerinin çözeltilerinin viskoziteleri incelenerek, polimer moleküllerinin büyüklüğü ve şekli hakkında bilgiler elde edilir. Su gibi bir sıvıya bir çözünen eklendiği zaman, genellikle viskozite artar.

3.5. Deneyin Amacı

Bir sıvının değişik sıcaklıklarda viskozite katsayılarını bularak viskozite enerjisini hesaplamak.

3.6. Deneyin Yapılışı

Deney için gerekli alet ve malzemeler; sıcaklık ayarı yapılabilen **termostat**, Ubbelohde viskozimetresi, kronometre, saf su ve viskozitesi tayin edilecek başka bir sıvı.

Yıkama suyu ile yıkanıp temizlenmiş Ubbelohde viskozimetresine belli hacimde saf su konup 20°C'deki termostata yerleştirilir. Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra L ucuna takılan bir puar vasıtasıyla sıvının a çizgisinin üstüne çıkması sağlanır. Sonra serbest bırakılır. Sıvı a seviyesine geldiği anda kronometre çalıştırılır, b'ye geldiği anda durdurulur. Kronometrede ölçülen zaman aralığı, 20°C'de a ve b çizgileri arasında suyun akma süresidir. Termostatin sıcaklığı sırasıyla 25, 30, 35 ve 45°C'ye yükseltilerek her sıcaklıkta a ve b çizgileri arasından akma süreleri ölçülür.

Viskozimetre yıkanıp iyice kurutulduktan sonra saf su için yapılan işlemlerin aynısı viskozite enerjisi bulunacak sıvı içinde yapılır. Daha sonra aşağıdaki tablo düzenlenir.

T(K)				
Suyun akış süresi (t, sn)				
Sıvının akış süresi (t, sn)				
Suyun yoğunluğu (d_0)				
Sıvının yoğunluğu				
Sıvının viskozitesi				
1 / T				
Sıvı için log η				

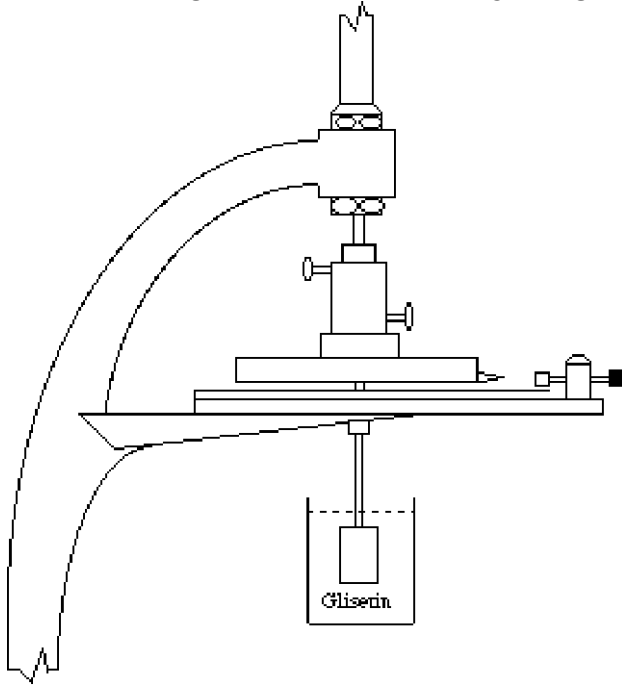
Sıvı için bulunan değerlerden $\log \eta$ ya karşı $1/T$ değerleri grafiğe alınır. Bir doğru elde edilir. Doğrunun eğiminden sıvı için E_a değeri hesaplanır.

Su için çeşitli sıcaklıklardaki viskozite değerleri:

t°C	10	20	30	40	50
η_0	13.097	10.087	8.004	6.536	5.492

3.7. Mutlak Viskozitenin Torsion Viskozimetre VHA-200-M Aletiyle Ölçülmesi

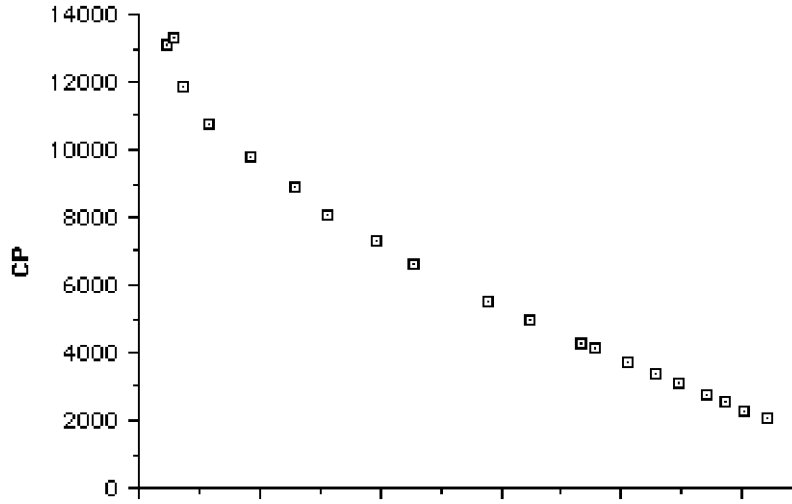
Bunun için bir behere şeklindeki gibi viskozimetrenin topuzu daldırılır. Önceden 360° tam açı yapacak şekilde ibre döndürülür. Sonra 20°C için gliserinin dönüş açısı bulunur. Daha sonra 25, 30, 40°C için aynı işlemler yapılır. Sıcaklığa karşı açı değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir. Sonra açı değerlerine karşılık gelen mutlak viskozite değerleri grafikten hesaplanır.



Tablo 2.1. Mutlak Viskozite Değerleri

Sıcaklık	Açı	CP	Sıcaklık	Açı	CP
1	-	-	15	9.500	183.000
2	-2.200	14.000	16	10.000	189.000
3	-2.000	12.000	17	11.000	203.000
4	-1.000	18.000	18	12.000	214.000
5			19	13.000	224.000
6	0.000	29.000	20		
7	1.000	46.000	21	14.000	235.000
8	2.000	65.000	22	15.000	243.000
9	3.000	78.000	23	16.000	251.000
10			24	17.000	260.000
11	4.000	98.000	25		
12	5.000	114.000	25	20.000	280.000

13	7.000	145.000	5484.660	26	20.800	283.000	1446.680
14	8.000	162.000	4979.770				



3.8. Sorular

1. Viskozite nedir?
2. Viskozitenin sıcaklıkla değişimi nasıldır?
3. Stokes yasasıyla viskozluk katsayısı nasıl bulunur?
4. Maddenin cinsine göre katılarda, sıvılarda ve gazlarda viskozite nasıl değişir?
5. Viskozite ile molekül ağırlığı nasıl tayin edilir?
6. Poise nedir? 1 poise biriminin çıkarılışını yapınız?

4. ELEKTROLİZ

Bir elektrik akımı elektrik yükünün hareketidir. Metallerde bu yük elektronlar tarafından taşındığından dolayı, bu tür elektrik iletme olgusuna **metalik iletkenlik** adı verilir. Bir akümülatör veya diğer bir elektriksel enerji kaynağından sağlanan elektriksel kuvvetin uygulanması sonucu akım doğar ve kurulan devrenin her noktasından akım geçer.

Ohm yasası; bir iletkenin uçları arasındaki potansiyel farkın telden geçen akım şiddetine oranı sabit olup dirence eşittir. Matematiksel olarak,

$$R = V/I$$

şeklinde yazılabilir. Ohm yasasındaki R sabitine **direnç** adı verilir. 1 V potansiyel fark uygulandığında 1 A akım geçiren iletkenin direncine 1 **Ohm** adı verilir ve Ω ile simgelenir.

Metal içindeki elektrik iletkenliğine karşı direnç, metal iyonlarının titreşimi ile elektron hareketlerinin engellenmesinden kaynaklanmaktadır. Sıcaklık yükseldikçe metal iyonlarının titreşimi ve dolayısıyla metalin direnci artmaktadır ve böylece de metal kötü bir iletken haline gelmektedir.

Elektrokimyasal Hücreler : Elektriksel ölçümlerle iyonik tepkimelerin incelenmesinde kullanılan deneysel düzeneğin ana parçasına **Elektrokimyasal Hücre** denir. Bir kap içine doldurulan bir iyonik iletken içine metalik iletken olan iki elektrotun daldırılmasıyla birbirinden farklı çok sayıda elektrokimyasal hücre hazırlanabilmektedir. İyonik iletken olarak bir iyonik çözelti ya da bir iyonik sıvı kullanılabilir. Elektrolitik çözelti ile birlikte bir elektrotun bulunduğu bölmeye **elektrot hücresi** ya da **yarı hücre** adı verilir. Elektrolitik çözeltileri aynı olan iki elektrot aynı elektrokimyasal hücre içindedir. Çözeltileri farklı iki elektrot hücresi bir **diyafram** ya da **tuz köprüsü** ile birbirine bağlanarak elektrokimyasal hücre tamamlanmaktadır. İçinde bir iyonik çözelti bulunan tuz köprüsü yarı hücrelerdeki farklı çözeltilerin karışmasını önlemek ve değme potansiyelini küçülterek aralarındaki elektriksel iletkenliği sağlamaktadır.

İçinde yürüyen iyonik tepkimelerle kimyasal enerjiyi elektriksel enerjiye çeviren elektrokimyasal hücrelere **galvanik hücre**, **voltaik hücre** ya da **kimyasal pil** adı verilmektedir. Tersine, içinde yürüyen iyonik tepkimelerle dışarıdan aldığı elektriksel enerjiyi kimyasal enerjiye dönüştüren hücrelere ise **elektrolitik hücre** denilmektedir. Burada, yalnızca galvanik hücrelerde yürüyen iyonik tepkimeleri termodinamik olarak inceleyeceğiz.

Bu bölümün başlangıcında da belirttiğimiz gibi indirgenmenin olduğu elektrot **katot**, yükseltgenmenin olduğu elektrot ise **anot** olarak adlandırılmıştır. Genellikle pil adı verilen

galvanik hücrelerde katot artı, anot ise eksi işaretli olduğu halde; bir elektroliz hücresi işlevindeki elektrolitik hücrelerde katot eksi, anot ise artı işaretlidir. Pillerde artı işaretli elektroda **artı kutup**, eksi işaretli elektroda ise **eksi kutup** denildiği halde elektrik enerjisi alınan uç anlamına gelen **kutup** sözcüğü elektrolitik hücreler için kullanılmaz.

Bir elektrolit madde içine daldırılmış iki elektroda yeterli miktarda bir gerilim uygulanırsa, elektrolitte bulunan iyonlar zıt işaretli kutuplara doğru giderler. Elektrotlara gelen iyonlar burada nötralleşirler. Bir değerlikli bir iyonun nötralleşmesi için gerekli elektrik yükü $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Coulomb'dur. Eğer iyon iki değerli ise bu iyonun nötralleşmesi için yukarıdaki değerin iki katı elektrik yükü gerekir.

Bütün maddelerin bir molünde Avagadro sayısı kadar atom vardır. Buna göre bir mol maddenin nötralleşmesi için eğer bu madde bir değerlikli ise,

$$Q = 1.6 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} \\ = 96500 \text{ Coulomb}$$

elektrik yükü gerekir. 96500 Coulomb'luk elektrik yüküne 1 Faraday denir.

Atom ağırlığı A, elektrolitteki birleşme değeri n (genelde atom yükü) olan bir maddenin çözeltisinden 1 Faradaylık elektrik miktarı geçirilirse katotta A/n gram madde toplanır. Çözeltiden Q Coulomb elektrik miktarı geçirilirse katotta toplanan madde miktarı (m);

$$m = \frac{Q}{96500} \cdot \frac{A}{n}$$

olur.

Elektrik miktarı ile akım şiddeti arasında

$$Q = I \times t$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Bu denklemde I, akım şiddetini; t, saniye cinsinden zamanı gösterir. Akım şiddeti birimi Amper'dir. Bir elektrik devresinin bir noktasından 1 saniyede 1 Coulomb'luk elektrik miktarı geçerse bu akımın şiddetine 1 Amper denir.

4.1. Deneyin Yapılışı

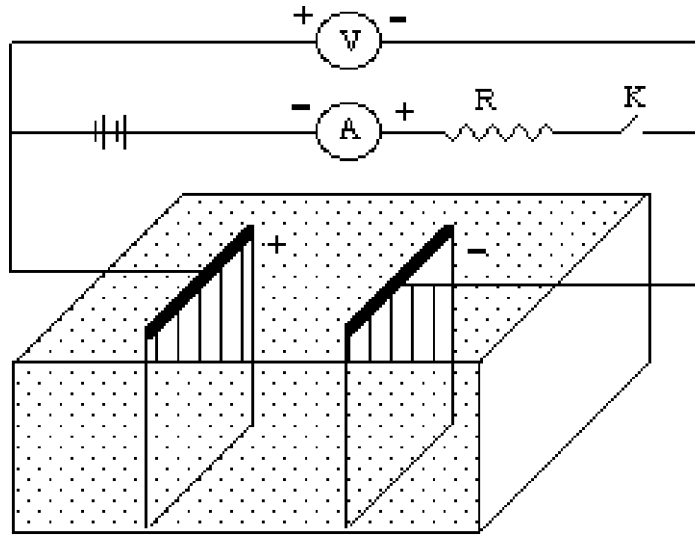
Deney için gerekli alet ve malzemeler : Cam küvet ve bakır plaka, kronometre, bağlama kabloları, ampermetre, zımpara kağıdı, bakır sülfat çözeltisi, beher.

Bakır sülfat çözeltisinin hazırlanması : 125 gr $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, 50 ml derişik H_2SO_4 ve 50 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ saf su ile bir litreye tamamlanır.

Hazırlanan bu çözelti cam kaba konur. Elektrotlar iyice temizlenir, gerektiğinde zımpara kağıdı kullanılır. Temizlenen elektrot, terazide hassa olarak tartılır. Tartım m_1 olsun. Temizlenen elektrot katot olacak şekilde aşağıdaki düzenek kurulur. Devreden bir amper akım geçecek şekilde devreye akım verilir. Bu anda kronometre çalıştırılır. 30 dakika sonra devreden geçen akım ve kronometre durdurulur. Katoda bağlı elektrot dikkatlice çıkartılıp tartılır. Tartım m_2 olsun. Birinci ve ikinci tartım arasındaki farktan katotta biriken madde miktarı bulunur. Ayrıca,

$$m = \frac{Q}{96500} \cdot \frac{A}{n}$$

denkleminde de toplanan madde miktarı hesaplanır ve her iki değer karşılaştırılır.



Elektroliz için düzenek

4.2. Sorular

1. Faraday Kanunlarını açıklayınız?
2. 1 Faraday = 96500 Coulomb bağıntısını çıkarınız?
3. Elektroliz nedir?

	Elektrolizden Önceki Ağırlık	Elektrolizle Kaplandıktan Sonraki Ağırlık	Akım	Süre
Katot Elektrotu (Cu Levha)				

5. SINIR MOLAR İLETKENLİK DEĞERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Element ya da alaşım halindeki metaller, elektrolit çözeltiler, iyonlaşmış gazlar, yarı iletken ve seramik türünden bazı maddeler elektriği iletmektedirler. Metallerdeki iletkenlik elektronların hareketliliğinden kaynaklanır. Elektrolit çözeltilerindeki iletkenlik iyonların hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. İyonlaşmış gazlarda gaz halindeki iyonlar ve elektronlar rol alır. Ohm Yasası ile tanımlanan R direncinin tersine elektrik iletimi denir. Buna göre bir elektrolit çözeltisinin direnci azaldıkça elektrik iletimi artmaktadır. Direnç birimi Ω olduğundan iletkenlik birimi Ω^{-1} 'dir. Ayrıca bu $\Omega^{-1} = S$ (Siemens) şeklinde de adlandırılır. Direncin tersi bazı kitaplarda öz iletkenlik olarak verilir (κ ile gösterilir). İletkenlik birimi $S\ cm^{-1}$ birimi ile verilir. İletkenlik Wheatstone köprüsü ile ölçülür. Bir iletkenlik hücresi için A ve I sabit olduğundan I/A oranı dolayısıyla κR çarpımı sabittir. Bu sabit değere **hücre sabiti** denir.

$$k = I / A = \kappa R$$

şeklinde gösterilir. Birimi m^{-1} ya da cm^{-1} 'dir.

Buna göre iletkenlik, uzunluğu 1 cm, kesiti ise $1\ cm^2$, yani hacmi $1\ cm^3$ olan bir çözeltinin elektrik iletimini karakterize eder. Aralarındaki uzaklık 1 cm olan iki elektrot arasında bulunan ve hacmi ne olursa olsun $n = 1$ mol elektrolit içeren çözeltinin toplam iletkenliği **molar iletkenlik** olarak tanımlanır.

$$\Lambda = \kappa / c$$

Birimi $S\ cm^2\ mol^{-1}$ (veya $S\ m^2\ mol^{-1}$) olan molar iletkenlik bir elektrolitin akım taşıyabilme gücünün bir ölçüsüdür.

Kuvvetli elektrolit çözeltileri için Alman fizikçi ve kimyacı Kohlrausch (1840-1910) kuvvetli elektrolitlerin düşük derişimlerdeki çözeltilerinde molar iletkenliğin molaritenin karekökü ile doğrusal olarak azaldığını deneysel yoldan göstermiştir.

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - a \sqrt{c} \quad a = S\ cm^2\ mol^{-3/2}\ dm^{3/2}$$

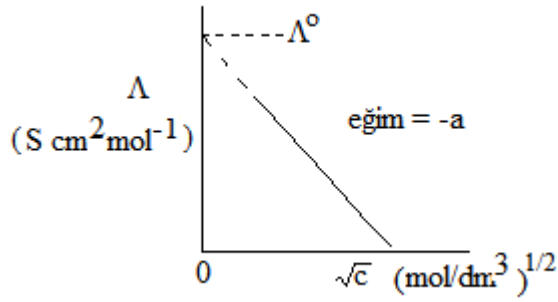
Molaritenin sıfıra yaklaştığı andaki molar iletkenliğe eşit olan Λ° niceliğe **sınır molar iletkenlik** denir.

Beş ayrı konsantrasyonda kuvvetli bir elektrolitin (KCl, NaCl) çözeltileri hazırlanır. Bunun için sırasıyla 0.05 M, 0.1 M, 0.15 M, 0.2 M, 0.25 M NaCl çözeltileri hazırlanır. Her bir çözeltinin ayrı ayrı iletkenlikleri ölçülür.

$\Lambda = \kappa / c$ 'den Λ molar iletkenlikler bulunur. Daha sonra her bir derişimin karekökü alınır.

$$\Lambda = \Lambda^{\circ} - a \sqrt{c}$$

formülünden



grafiği çizilir. Grafiğin y eksenini kesen noktası sınır molar iletkenliği verir. Eğrinin eğimi = -a (Kohraush sabitidir).

NaCl Çözeltisi İçin Derişim (c mol/dm³)	$\sqrt{c}$	Molar İletkenlik (Λ)
0.05 M		
0.10 M		
0.15 M		
0.20 M		
0.25 M		

5.2. Sorular

- 1) Metaller, Elektrolit çözeltiler ve gazlarda sıcaklıkla iletkenlik nasıl değişim gösterir, sebebiyle açıklayınız?
- 2) İletkenlik, direnç hücre sabiti ve molar iletkenlik
- 3) Süper iletken nedir? Örneklerle açıklayınız?

6. YÜZEY GERİLİM (EATVAS SABİTİ) VE KRİTİK SICAKLIĞIN TAYİNİ

Bir sıvı içerisindeki moleküller komşu moleküller tarafından bütün yönlerde eşit olarak çekilirler. Bu nedenle sıvı içindeki herhangi bir molekül üzerinde bileşke kuvvet sıfırdır. Fakat sıvı yüzeyinde alınan bir molekül için sıvı yüzeyi gergin bir zara benzer. Sıvı yüzeyinde alınan birim uzunluğa gergin tutan kuvvete yüzey gerilim denir. Birimi dyn/cm (N/m)'dir. Sıvının yüzeyini birim miktar artırmak için gerekli olan enerjiye yüzey enerjisi denir. Birimi erg/cm² (J/m²)'dir

Bazı maddeler yüzey gerilimi arttırdıkları halde bazıları azaltır. Yüzey gerilimi arttıran maddelere pozitif yüzey aktif, azaltanlara ise negatif yüzey aktif denir.

Yüzey gerilimi tayin etmek için pek çok yöntem kullanılır. Bunlardan biri de koparılma yöntemiyle yüzey gerilimin tayinidir.

6.1. Deneyin Yapılışı

Alet, saf suyla önce kalibre edilir. Herhangi bir organik sıvının (gliserin, benzen, karbon tetraklorür) farklı konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak koparılma yöntemiyle 4 farklı sıcaklıkta yüzey gerilimleri ölçülür. Bunun için hangi madde ile çalışılıyorsa en yüksek sıcaklığa kadar ısıtılır. Isıtılan bu madde ölçüm yapılacak küvete konularak bir termometre içerisine daldırılır, tam halkanın koptuğu anda termometreden sıcaklık, aletten ise yüzey gerilim okunur, daha sonra 5'er dakika beklenerek 4 farklı sıcaklıkta yüzey gerilim okunur. Aşağıdaki formülde yerine konularak **k**: Eatvas sabitleri bulunur.

$$\gamma \left(\frac{M}{d} \right)^{3/2} = k (T_k - 6 - T)$$

Burada γ : deneme sıcaklığındaki yüzey gerilim; d: sıvının deneme sıcaklığındaki yoğunluğu; M : molekül ağırlığı; T_k : kritik sıcaklık; T : denemenin yapıldığı sıcaklıktır (K cinsinden). Yukarıdaki denklemde ayrıca konsantrasyona karşılık yüzey gerilimler grafiğe geçirilerek yüzey gerilimin konsantrasyonla ilişkileri incelenir.

6.2. Yüzey gerilimden parakor hesabı

Bir madde için hem yapısal ve hem de toplamsal özellik olan **parakor** aşağıdaki denklemle tanımlanır.

$$P = \frac{M \gamma^{1/4}}{d_s - d_b}$$

Düşük sıcaklıkta d_s yanında d_b ihmal edilebileceğinden,

$$P = \frac{M}{d_s} \gamma^{1/4}$$

bağıntısı bulunur. V_m molar hacmi göstermek üzere,

$$\frac{M}{d_s} = V_m$$

$P = V_m \gamma^{1/4}$ bağıntısından parakor hesaplanır.

6.3. Sorular

1. Yüzey gerilim, yüzler arası gerilim ne demektir?
2. Yüzey gerilim sıcaklıkla ve molekül ağırlığı ile nasıl değişir?
3. Yüzey gerilim tayin metotları nelerdir?
4. Kritik misel konsantrasyonu ne demektir?
5. Parakor nedir?

t (°C)	γ (dyn/cm)	d (g/cm ³)	k (Eatvas Sabiti)

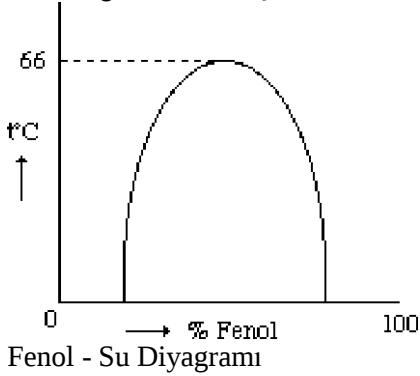
7. FAZ DİYAGRAMLARI

İki madde karıştırıldığında aşağıdaki olaylar olabilir.

- | | |
|---------------------------|-------------------------------------|
| 1. Tamamen karışabilirler | (Alkol + Su), (Çözünmüş Nikel + Su) |
| 2. Kısmen karışabilirler | (Fenol + Su), (Nikotin + Su) |
| 3. Hiç karışmayabilirler | (Benzen + Su), (Kloroform + Su) |

Kısmen karışan sıvılara örnek olarak fenol – su sistemi verilebilir. Oda sıcaklığında su içine azar azar fenol ilave edilirse başlangıçta bütün fenolün suda çözündüğü fakat belli bir miktardan sonra suyun fenolde doymuş çözeltisine tekabül eden ikinci bir fazın meydana geldiği görülür. Fazlardan biri fenol içinde çözünmüş az miktarda su, diğeri ise su içerisinde çözünmüş az miktarda fenol ihtiva eder. Aynı şekilde fenol içerisine azar azar su ilave edildiğinde belli bir miktardan sonra fenolün suda doymuş çözeltisine tekabül eden ikinci bir faz meydana gelir.

Sıcaklık artırıldığında karşılıklı çözünürlükler artar ve iki faz 66°C'de tek bir faz haline gelir. Bu sıcaklığa **üst kritik çözünme sıcaklığı** denir.



7.1. Deneyin Amacı

Farklı bileşimlerde fenol - su çözeltileri hazırlayıp su banyosu içerisinde bulunma noktalarını bulmak ve % bileşim - sıcaklık diyagramını çizmektir.

7.2. Deneyin Yapılışı

Deneyde gerekli alet ve malzemeler : 10 - 15 cm uzunluğunda deney tüpü, termometre, karıştırıcı baget, saf fenol, su banyosu, mezür.

7.2.1. Fenol - Su Deneyi

Tüpe 5 gr civarında fenol ve istenilen yüzdede fenol su karışımı için gerekli su bir mezür veya pipet ile ilave edilir. Tüp ve muhtevası sıcak su banyosuna batırılır ve karıştırılarak homojen hale getirilir. Daha sonra tüp su banyosundan dışarı çıkarılarak havada ilk bulanıklığın gözlemlendiği sıcaklık kaydedilir. Diğer fenol - su yüzde karışımları için de aynı işlemler yapılarak havada bulunma sıcaklıkları tespit edilir. Elde edilen değerlerden fenol - su sistemine ait % fenol - sıcaklık grafiği çizilir.

7.2.2. Üçlü Sistemlerde Faz Diyagramı Deneyi

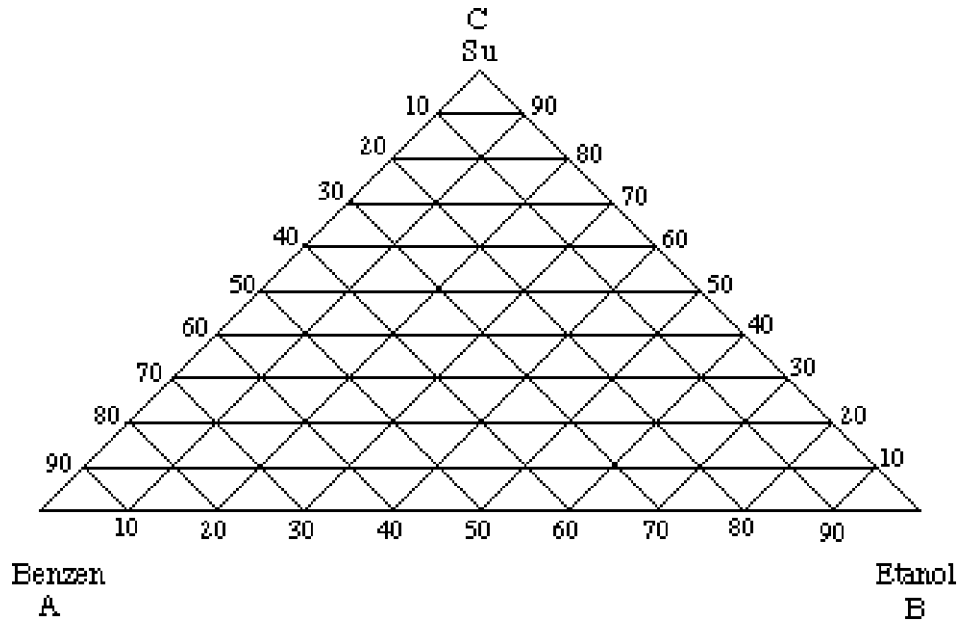
- 1) Etil alkol + Benzen karışımlarını erlenlerde aşağıdaki gibi hazırlayınız?
 - a) 2.5 ml etanol + 20.5 ml benzen

- b) 7.6 ml etanol + 15.9 ml benzen
 c) 12.7 ml etanol + 11.4 ml benzen
 d) 17.7 ml etanol + 6.8 ml benzen
 e) 22.8 ml etanol + 2.3 ml benzen
 f) 24.1 ml etanol + 1.1 ml benzen
 2) Su banyosunda her bir erlendeki karışımların sıcaklıklarını 25°C'ye getiriniz.
 3) Her bir erlene bulanma noktasına kadar büretten azar azar su ilave ediniz ve her erlen için büretten harcanan su miktarını not ediniz.
 4) Aynı deneyi 40°C için tekrar ediniz.

$$d_{\text{benzen}} = 0.879 \text{ g/ml}, \quad d_{\text{alkol}} = 0.789 \text{ g/ml}, \quad d_{\text{su}} = 0.997 \text{ g/ml}$$

t = °C			
Örnekler	Etanol (mL)	Benzen (mL)	Su (mL)
1			
2			
3			
4			
5			

t = °C			
Örnekler	Etanol (mL)	Benzen (mL)	Su (mL)
1			
2			
3			
4			
5			



7.3. Sorular

1. Faz, homojen faz, heterojen faz, çözünürlük, eutektik nokta, serbestlik derecesi ne demektir?
2. Alt ve üst kritik çözünme sıcaklığı neye denir.
3. Tek komponentli sistemlerde sıcaklık-basınç diyagramı nasıldır?

8. REAKSİYON HIZI ve REAKSİYON MERTEBESİ TAYİNİ

8.1. Reaksiyon Hız Sabitinin İncelenmesi

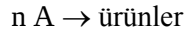
$a A + b B \rightarrow c C + d D$ reaksiyonu A ve B maddelerinin harcanmasıyla C ve D maddelerinin oluştuğunu göstermektedir. Bu reaksiyonun oluşumu sırasında ya dışarıdan ısı alınır veya dışarıya ısı verilir. Alınan veya verilen bu ısıya **Reaksiyon ısısı** denir. Reaksiyon oluşurken dışarıdan ısı alınırsa **endotermik**, reaksiyondan dışarıya ısı verilirse **ekzotermik** reaksiyondan bahsedilir.

Bazı reaksiyonlar hemen oluştuğu halde bazılarının tamamlanması için aylar, yıllar beklenebilir. Bundan dolayı verilen bir reaksiyon için reaksiyon hızı önemli bir parametredir.

Reaksiyon hızı, birim zamanda reaksiyon ortamında bulunan maddelerden birinin konsantrasyonundaki değişim miktarı olarak tanımlanır. Yukarıdaki reaksiyon için A ve B'nin harcanma hızından, C ve D maddeleri içinde oluşma hızından bahsedilir. Harcanma hız ifadelerinin önüne (-), oluşum hız ifadelerinin önüne de (+) işareti konur. Buna göre,

$$-\frac{dC_A}{dt} : A'nın harcanma hızını,$$

$$\frac{dC_D}{dt} : D'nin oluşum hızını göstermektedir.$$



şeklindeki bir reaksiyon için,

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n$$

olur. Burada k, reaksiyon hız sabitini; C_A , A maddesinin t zaman sonunda reaksiyona girmemiş konsantrasyonunu; n, reaksiyon mertebesini göstermektedir. Reaksiyon mertebesi n sıfırcı, birinci, ikinci, üçüncü veya kesirli olabilir. Genellikle daha büyük olmaz. $n A \rightarrow \text{ürünler}$ şeklindeki bir reaksiyon için çeşitli mertebelere ait ifadeleri :

$$0. \text{ Mertebe için : } -\frac{dC_A}{dt} = k$$

$$1. \text{ Mertebe için : } -\frac{dC_A}{dt} = k C_A$$

2. Mertebe için : $-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2$ şeklinde yazılabilir.

Çeşitli mertebeden reaksiyonlar için hız denklemlerinin belirli zaman aralıklarında integrallerinin alınmasından aşağıdaki eşitlikler elde edilir (İntegrallenmiş hız ifadeleri):

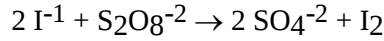
0. Mertebe için : $C_A = C_{A_0} - k.t$

1. Mertebe için : $\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -k t$ veya $\ln C_A = \ln C_{A_0} - k t$

2. Mertebe için : $\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A_0}} + k t$

Bu denklemlerdeki C_{A_0} değeri başlangıç konsantrasyonunu göstermektedir.

8.1.1. Deneyin Amacı



Reaksiyonunun hız sabiti, diferansiyel yöntem ve yarılanma süresi ile ayrı ayrı bulunacaktır.

8.1.2. Deneyin Yapılışı

Deneyde gerekli olan alet ve malzemeler : 2 adet 100 ml'lik büret, 5 tane 250 ml'lik erlen, 2 tane 600 ml'lik beher, pipet, termometre, termostat, kronometre, ısıtıcı. Ayrıca;

- 100 mL çözeltide yaklaşık 1.7 g $K_2S_2O_8$ içeren doygun $K_2S_2O_8$ çözeltisi,
- 100 mL'de 3.3 g KI içeren KI çözeltisi,
- 0.1 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisi,
- Taze hazırlanmış nişasta çözeltisi (indikatör),

1. Doygun persülfat çözeltisinden alınan 40 mL'lik numune 200 mL'ye seyreltilir. Bu çözeltiden alınan 50 mL'lik örnek 25°C'ye ayarlı termostata konur. KI çözeltisinden de 50 mL başka bir erlene konulup 25°C'lik termostata yerleştirilir. Her iki erlenin ağzı pamukla kapatılır.

2. Daha önce hazırlanan $K_2S_2O_8$ çözeltisinden 10 mL, KI çözeltisinden de 10 mL alınarak bir erlende karıştırılır. Ağzı pamukla kapatılıp, sıcak bir su banyosunun içerisinde deney sonuna kadar bekletilir. Deney bitene kadar bu karışıma dokunulmaz.

3. Termostat içine yerleştirilen $K_2S_2O_8$ ve KI çözeltileri bir erlende karıştırılıp hemen kronometreye veya saate bakılır. Her üç dakikada bu karışımdan 10'ar mL çekip ayarlı tiyosülfat çözeltisi ile nişasta indikatörü yanında titre edilir. Titrasyon işlemine karışım bitene kadar devam edilir. Her titrasyon sonunda harcanan $Na_2S_2O_3$ miktarları tespit edilir.

4. Sıcak banyoya daha önce yerleştirilmiş karışımdan 10 mL alınıp yine nişasta indikatörü ile $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ile titre edilir. Bu işlem için harcanan tiyosülfat miktarı V_0 olsun.

Bundan sonra aşağıdaki gibi bir tablo düzenlenir. Tablonun amacı belirli zaman aralıklarında harcanan tiyosülfat miktarlarını bulmaktır. Bunun için her bir zaman aralığı için tespit edilen tiyosülfat miktarları V_0 miktarlarından çıkartılır. Bulunan $V_0 - V$ değerleri her t değeri için C_A değerini gösterir. Daha sonra t değerlerine karşı C değerleri grafiğe alınır. Diferansiyel yöntem ve yarılanma süresinden faydalanarak reaksiyon hız sabiti bulunur.

NOT : Reaksiyon 1. mertebe olarak kabul edilecektir.

Deney No	t (dak)	V	$C = V_0 - V$
1	3		
2	6		
3	9		
4	12		

8.2. Reaksiyon Mertebesi Tayini

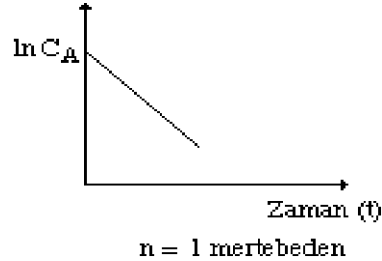
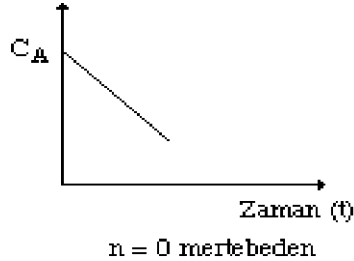
Reaksiyon mertebesi aşağıdaki yöntemlerle tayin edilebilir.

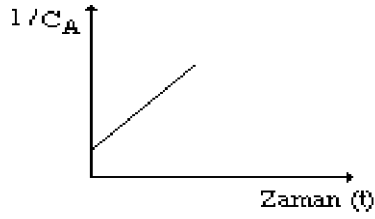
1. Grafik çizme
2. Formülde yerine koyma
3. Yarılanma süresinden faydalanılarak
4. Diferansiyel yöntemle
5. Konsantrasyon oranlarının değiştirilmesiyle

8.2.1. Grafik Çizme Yöntemiyle Reaksiyon Mertebesi Tayini

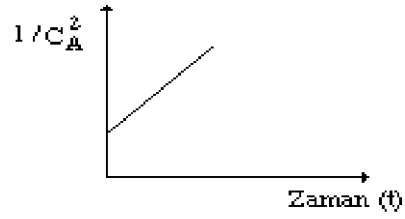
Sabit sıcaklıkta farklı zamanlarda ortamda kalan madde miktarları tayin edilebilir (C_A : Ortamda kalan madde miktarı).

- $n = 0$ için $C_A - t$
 $n = 1$ için $\ln C_A - t$
 $n = 2$ için $1 / C_A - t$
 $n = 3$ için $1 / C_A^2 - t$





$n = 2$ mertebeden

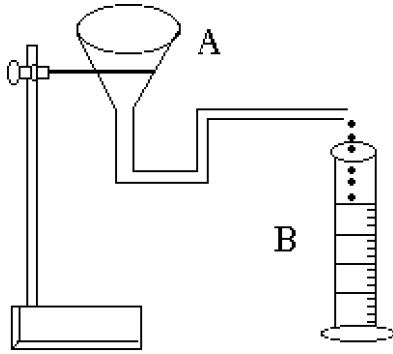


$n = 3$ mertebeden

grafikleri doğru verir.

8.2.2. Deneyin Yapılışı

Gerekli Alet ve Malzemeler: Spor, huni, mezür



Şekildeki düzende görüldüğü gibi A kabına yaklaşık olarak 40 mL sıvı konulur. Her iki dakikada bir B kabından hacimdeki artış okunarak reaksiyonda harcanmadan kalan madde miktarları tayin edilip, zamana karşı grafiğe alınarak mertebe tayin edilir.

8.2.3. Sorular

1. Differansiyel yöntemle reaksiyon mertebesi ve reaksiyon hız sabiti nasıl bulunur?
2. Yarılanma süresinden faydalanarak reaksiyon mertebesi ve reaksiyon hız sabiti nasıl bulunur?
3. Reaksiyon hızı, reaksiyon mertebesi ve molekülerite ne demektir?
4. Aktivasyon enerjisi nedir, nasıl tayin edilir?
5. Katalizör nedir, reaksiyon hızına nasıl etki eder?

t min	A (ml)	B (ml)
0		

9. DİPOL MOMENT

9.1. Tanım

Bir molekül içinde artı ve eksi yük merkezlerinin farklı konumlarda bulunması olgusuna kutuplanma (polarlanma) denir. Artı ve eksi yük merkezleri üst üste gelen, Ar, H₂, O₂, CH₄ gibi moleküllerde kalıcı kutuplanma yoktur. Bu tür moleküllerde ancak bir elektrik alanda indüklenmiş kutuplanma olabilir. Oysa HCl, CH₃Cl ve H₂O gibi moleküllerde kendiliğinden oluşmuş kalıcı kutuplanma vardır.

Kutuplanmış moleküllere iki kutuplu anlamına elektrik dipol ya da kısaca dipol adı verilir. Dipolün üzerindeki artı veya eksi yükün mutlak değeri olan q ile yükler arasındaki uzaklığın (r) çarpımı dipol moment (μ) olarak tanımlanır.

$$\mu = q.r \quad (1)$$

Dipol moment için genel olarak kullanılan birim Debye (D)'dir.

1 D = 1×10^{-18} esb.cm = 3.336×10^{-30} Cm (Coulomb.metre). Burada yük ve uzunlukla ilgili kullanılabilecek büyüklükler ve aralarındaki ilişkiler şöyledir: 1 piknometre (pm) = 10^{-12} m = 10^{-3} nm = 10^{-2} Å, bir elektronun yükü 1.602×10^{-19} C, SI birim sisteminin yük birimi C uzunluk birimi m'dir. C.g.s birim sisteminin yük birimi esb ve uzunluk birimi cm 'dir. 1 esb = 3.336×10^{-10} C'dir.

Örnek

Üzerlerinde bir elektronun ve bir protonun yüküne eşdeğer yük (mutlak değer olarak aynı yük) bulunan iki merkez arasındaki uzaklık 100 pm (veya 0.1 nm veya 1 Å) olduğuna göre dipol moment kaç Cm? Kaç esb.cm ? Kaç D 'dır?

$$\begin{aligned} \mu &= q.r = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} \cdot 100 \text{ pm} \cdot \frac{10^{-12} \text{ m}}{1 \text{ pm}} = 1.602 \times 10^{-29} \text{ Cm} \\ &= 1.602 \times 10^{-29} \text{ Cm} \cdot \frac{1 \text{ esb}}{3.336 \times 10^{-10} \text{ C}} \times \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 4.8 \times 10^{-18} \text{ esb.cm} = 4.8 \times 10^{-18} \text{ esb.cm} \cdot \frac{1 \text{ D}}{1 \times 10^{-18} \text{ esb.cm}} = \\ &4.8 \text{ D} \end{aligned}$$

Dipol moment yönlü (vektörel) bir büyüklük olup yönü negatif yükten pozitif yüke doğrudur.

$$-q \xrightarrow{\mu} +q.$$

9.2. Dipol Momentin Tayini

Elektrikle yüklü paralel iki levha (kondansatör) arasında $\Delta\phi$ potansiyel farkı vardır. Levhadaki yükün potansiyel farka oranı kondansatörün kapasitesi C olarak tanımlanır ($C = q/\Delta\phi$). Paralel levhalar arasında herhangi bir dielektrik (yalıtkan madde) yoksa kondansatörün kapasitesi, $C_o = \epsilon_o A/d$ ile verilir. Buradaki ϵ_o boşluğun geçirgenliği, A paralel levhaların yüzey alanı ve d levhalar arasındaki uzaklıktır. Levhalar arasında bir dielektrik varsa, kondansatörün kapasitesi, $C = \epsilon A/d = \epsilon_o \epsilon_r A/d$ ile verilir. ϵ_r ortamın bağıl geçirgenliği (ortamın dielektrik sabiti) olup ϵ/ϵ_o 'a eşittir (ϵ ortamın geçirgenliği). Buradan kolayca,

$$\frac{C}{C_o} = \epsilon_r \quad (2)$$

olduğu görülür. Ortamın elektrik geçirgenliğinin (χ_e) bağıl geçirgenliğe (ϵ_r) bağıllığı,

$$\chi_e = 3(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2) \quad (3)$$

ifadesiyle verilir. Her iki büyüklük de boyutsuzdur. Elektrik geçirgenlik, bir elektrik alanda moleküllerin nasıl net bir dipol moment kazandıklarını ifade ettiği için moleküllerin özelliğine bağlı bir büyüklüktür. Diğer taraftan molar kutuplanma, P_m , için Debye eşitliği,

$$P_m = \frac{M}{\rho} \cdot \frac{(\epsilon_r - 1)}{(\epsilon_r + 2)} \quad (4)$$

şeklinde verilir. Burada ρ yoğunluk, M molekül ağırlığıdır. Molar kutuplanmanın indüklenmiş molar kutuplanma (P_i) ve yönelme ile molar kutuplanma (P_y) gibi iki bileşeni vardır.

$$P_m = P_i + P_y = \frac{N_A \cdot \alpha}{3\epsilon_o} + \frac{N_A \cdot \mu^2}{9\epsilon_o \cdot k \cdot T} = \frac{N_A \cdot 4\pi \cdot \alpha'}{3} + \frac{N_A^2 \cdot \mu^2}{9\epsilon_o \cdot R \cdot T} \quad (5)$$

Burada N_A Avogadro sayısı, k Boltzman sabiti (R/N_A), T mutlak sıcaklık, α kutuplanabilirlik (SI deki birimi $C^2 m^2 J^{-1}$), α' kutuplanabilirlik hacmi (veya hacimsel kutuplanabilirlik) ($\alpha = \alpha' \cdot 4\pi \epsilon_o$, hacim boyutunda), ve μ dipol momenttir. Molekül polar değilse veya uygulanan frekansın yüksek olmasından dolayı kalıcı dipollerin yeterince hızlı dönemediği durumlarda molar kutuplanmaya kalıcı kutuplanmanın katkısı olmaz. Bu durumda eşitlik,

$$\frac{(\epsilon_r - 1)}{(\epsilon_r + 2)} = \frac{\rho}{M} P_m = \frac{\rho}{M} \frac{N_A \cdot 4\pi \cdot \alpha'}{3} \quad (6)$$

şekline dönüşür ve buna Clausius-Mossotti eşitliği denir.

9.3. Deneyin Yapılışı

Küçük bir beherin (örneğin 25 mL'lik) içine iki tane eşdeğer yüzeye sahip **metal levhayı** birbirine paralel konumda ve cama değmeyecek şekilde yerleştiriniz. Empedans analizeri açınız. Elektrik alanı belli bir Hz değerinde (örneğin 100 kHz) sabitleyiniz. Elektrotların uçlarını aletin uçlarıyla birleştirip havadaki kapasiteyi, C_0 , ölçünüz (piko Farad, pF mertebesinde bir değer ölçülecek, $1\text{pF}=10^{-12}\text{F}$). Sonra elektrotları kaplayıncaya kadar dipol momentini ölçeceğiniz ve dört beş değişik sıcaklıkta yoğunluğu bilinen bir maddeyi behere ilave ediniz. Bu işlem sırasında elektrotların konumu hiç bir şekilde değişmemelidir. Termometreyi elektrotların yakınına (fakat arasına değil) sabitleyerek değişik sıcaklıklarda kapasite ölçümlerine devam ediniz. Aşağıdaki hesaplamaları yapınız :

P_m 'ye karşı $1/T$ değerlerini grafiğe geçiriniz. Noktalardan en uygun doğruyu çiziniz (Gerekirse bilgisayar kullanınız). Doğrunun eğimini ve kaymasını(yani $1/T$ 'yi sıfır yapan değer) hesaplayınız. Eşitlik 5'e göre çizilen doğrunun eğimi $\frac{N_A^2 \cdot \mu^2}{9\epsilon_0 \cdot R}$ ve kayması $\frac{N_A \cdot 4\pi \cdot \alpha'}{3}$ dir.

Kaymadan kutuplanabilirlik hacmi α' değerini ve eğimden dipol moment μ 'nün değerini hesaplayınız. $\epsilon_0=8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$, $R=8.31 \text{ J/molK}$, $N_A=6.02 \times 10^{23} \text{ tanecik/mol}$

T K				
1/T				
$\rho \text{ (g/m}^3\text{)}$				
$\epsilon_r=C/C_0$				
$P_m(\text{Eşitlik 4'e göre, m}^3\text{/mol})$				

10. AMONYAĞIN SU VE KLOROFORM ARASINDAKİ DAĞILIM KATSAYISINI İNCELEMEK

Birbiriyle karışmayan iki sıvıya (Örneğin su ve kloroform) bunların her ikisi de çözünebilir (örneğin amonyak) ilave edilir ve karıştırılırsa bu madde her iki cisim arasında dağılıma uğrar. Bu dağılım, gazların çözünürlüğüne ait kanunlarını izler.

Belli bir sıcaklıkta çözünen cisim her iki çözücüde de aynı moleküler yapıda ise cismin her iki sıvıdaki konsantrasyonları oranı sabittir. Bu orana **dağılım katsayısı** denir. Yani çözünen maddenin birinci sıvıdaki konsantrasyonu C_1 , ikinci sıvıdaki konsantrasyonu C_2 ise dağılım katsayısı K aşağıdaki denklem ile verilir:

$$K = \frac{C_A}{C_B}$$

Bu ifadeye Nernst dağılım kanunu denir. Örneğin iyodun su ve karbon tetraklorür arasındaki dağılım katsayısı 25°C'de 85.5; 20°C'de SO_2 'nin kloroform ve su arasındaki dağılım katsayısı 0.953'tür. Sıcaklık değişmediği müddetçe bu sayılar değişmez.

10.1. Deneyin Amacı

NH_3 'ün su ve kloroform arasındaki dağılımını incelemek.

10.2. Deneyin Yapılışı

Deney için gerekli alet ve malzemeler : 1.25 M NH_3 çözeltisi, saf su ve kloroform, metil oranj, 0.5 N HCl, 50 ml'lik büret, mezür, ayırma hunisi, 250 ml'lik erlen, 25 ml'lik 2 adet pipet, 2 adet 600 ml'lik beher.

Deney için 50 ml 1.25 N NH_3 çözeltisi ve 50 ml saf kloroform bir erlen veya şişeye (veya bir ayırma hunisine) konur ve birkaç dakika devamlı çalkalanır. Daha sonra fazların ayrılması için birkaç dakika beklenir. Kloroform fazı altta, su fazı üstte toplanacaktır. Bekleme süresince arada bir kabı hafif sallayarak kabın kenarlarına yapışmış olan kloroform zerreciklerinin aşağıya inmesini bekleyiniz.

Üstteki su fazından bir pipetle 10 ml bir örnek çekerek içinde yaklaşık 100 ml su bulunan bir erlene boşaltınız. Metil oranj yanında ayarlı 0.5 N HCl çözeltisi ile titre ediniz. Sarfiyat V_1 ml olsun. Pipetin içine su fazından girmeyecek şekilde pipeti kloroform fazına batırıp kloroform

fazında 20 ml örnek çekiniz. Bu örneği yine içinde yaklaşık 100 ml saf su bulunan başka bir erlene boşaltıp metil oranj yanında 0.05 N HCl ile titre ediniz. Sarfiyat V_2 ml olsun.

Su fazının 10 ml'sindeki NH_3 miktarı C_1 ise;

$C_1 = N_1 \cdot V_1$ olur. N_1 asidin normalitesini gösterir.

Kloroform fazının 10 ml'sindeki amonyak miktarı C_2 aşağıdaki denklem yardımıyla bulunur:

$$C_2 = \frac{1}{2} \cdot N_2 \cdot V_2$$

N_2 , asidin normalitesini gösterir.

C_1 ve C_2 değerlerini birbirine oranlayarak K dağılım katsayısını buluruz.

$$K = \frac{C_1}{C_2}$$

Bundan sonra çözelti şişesine 10 ml saf su ve 10 ml titre ettiğimiz erlenin dibinde birikmiş kloroformdan 10 ml ve ayrıca 10 ml de saf kloroform ilave edilir. Tekrar birkaç dakika çalkalayınız. Şişedeki toplam su ve kloroform fazından örnekler alarak ayarlı HCl ile titre edip C_1 ve C_2 oranlarından dağılım katsayısını buluruz.

Daha önce bulduğunuz katsayı ile yeni katsayı arasında bir benzerlik veya farklılık var mı? bu durumu açıklayınız?

10.3. Sorular

1. Molarite, normalite, molalite, ağırlıkça yüzde, hacimce yüzde ne demektir?
2. Nernst'in dağılımı kanununu açıklayınız?
3. Ekstraksiyon ne demektir?
4. Henry kanununu ve Raoult kanununu açıklayınız?
5. İdeal ve ideal olmayan çözelti ne demektir?

Harcanan 0.5 M HCl (ml)	Harcanan 0.05 M HCl (ml)	Bulunan C_1	Bulunan C_2