

Katıların Sıvılardaki Çözünürlüğü ve Çözünme Isısı

AMAÇ

Deneyin amacı katıların sudaki çözünürlüğünün sıcaklığa bağlı olarak belirlenmesi ve çözünme entalpisinin tayinidir.

TEORİ

Katılarla, bu katıların sıvılardaki çözeltileri arasındaki dengeyi incelerken, genel olarak saf katı fazdan bir katı molekülünü ayırmak için büyük miktarda bir enerji uygulamanın gerekli olduğunu kabul etmeliyiz. Örneğin, NaCl kristalinden sodyum ve klor iyonlarını birbirinden ayırabilmek için 100.000 cal / iyon-gram büyüklüğünde enerji harcamak gerektiği hesaplanmıştır. Bu büyük enerji, iyonların çözücü içine girmeleri halinde başka bir enerji ile karşılanmadıkça, katı maddeler ölçülebilen miktarda çözünemezler.

Su molekülleri dipol yapıda olduğundan, katyonlar suya geçtiğinde, moleküllerin oksijen ucu iyonlara doğru yönelir ve iyonlar su molekülleri ile sarılırlar. Anyonlar ise ters yönde sıralanan su molekülleri ile çevrilirler. Bu durumda her iki iyon, kristal içinde bulundukları şekle benzer bir ortama geçirilmiş olurlar. İyonların su molekülleri ile sarılması ile serbest hale geçen E_1 enerjisi, kristalden iyonları ayırmak için gerekli olan E_2 enerjisi ile karşılaştırılabilir büyüklüktedir. Bu incelemelerden, gözlenen gerçeklere uygun düşmek üzere şu sonuçları çıkarabiliriz;

- Elektrolitler yalnız polar çözücülerde, özellikle suda önemli derecede ve kolaylıkla çözünürler.
- ΔH çözünme entalpisini E_2 ve E_1 enerjileri arasındaki farka eşit olup, pozitif veya negatif değerde olabilir.

Bu enerji değişiminin işaretinden şöyle bir sonuç elde edilebilir; Le Chatelier prensibine göre elektrolitlerin çözünürlüğü sıcaklığın yükselmesi ile artar veya azalır. Fakat çoğunlukla E_2 enerjisinin E_1 enerjisinden daha büyük olması nedeniyle sıcaklığın yükselmesi ile çözünürlük artmaktadır. Bundan başka kristallerinde fazla kristal suyu bulunan tuzların oldukça büyük pozitif enerji değişikliği ile çözeltilmeye geçeceği söylenebilir.

Bir katının çözünürlüğünün tayini, çözünen maddenin fazlasını çözücü ile karıştırıp dengeye gelmesini sağladıktan sonra doymuş çözeltiyi analiz etmek ilkesine dayanır. Çözünürlük yukarıda açıklandığı gibi sıcaklığın fonksiyonudur. Çözünürlüğün sıcaklıkla değişimini gösteren Van't Hoff izokorunu ,Arhenius eşitliğinden yararlanarak aşağıdaki şekilde çıkarabiliriz. Bir katının doymuş çözeltisinde, çözünmüş olan maddenin katı üzerine birikme hızı, çözünme hızına tamamen eşit kabul edilebilir. Buna göre;

Çökelme Hızı = k_1 . (Çevresindeki çözücü moleküllerinden kurtulmak için gerekli olan E_1 enerjisindeki moleküllerin sayısı)

$$\text{Çökelme Hızı} = k_1 \cdot c_1 \cdot e^{-E_1/RT} \quad (1)$$

Çözünme Hızı = k_2 . (Örgü içindeki kuvvetlerden kurtulmak için gerekli olan E_2 enerjisindeki moleküllerin sayısı)

$$\text{Çözünme Hızı} = k_2 \cdot c_2 \cdot e^{-E_2/RT} \quad (2)$$

Burada c_1 katının çözeltideki derişimini, c_2 katı içindeki derişimi göstermektedir.

(1) ve (2) ifadeleri eşitlenerek , c_1 çözülürse; Eşitlik 3 elde edilir.

$$c_1 = (k_1/k_2) c_2 e^{(E_1 - E_2)/RT} \quad (3)$$

c_2 'nin sabit olduğu kabul edilmesi, çözünme entalpisi ve $\Delta H_\phi = E_2 - E_1$ olarak tanımlanması durumunda (3) eşitliği aşağıdaki şekli alır.

$$c_1 = \text{Sabit} \cdot e^{-\Delta H_\phi / RT} = K \cdot e^{-\Delta H_\phi / RT} \quad (4)$$

(4) eşitliği düzenlenip sıcaklığa göre türevi alınırsa;

$$\ln c_1 = - \frac{\Delta H_\phi}{RT} + \ln K \quad (5)$$

$$\frac{d \ln C}{dT} = \frac{\Delta H_\phi}{RT^2} \quad (6)$$

eşitliği bulunur.

Arhenius kuramından faydalananarak çıkartılan Van't Hoff izokoru , termodinamiksel yoldan da çıkarılabilir.(5) denklemindeki c_1 yerine genel olarak çözünürlük (C) alınır ve molar çözünme ısısı ΔH ile gösterilirse,

Eşitlik (6)'nın belirsiz ve belirli integrallerinin alınmasından

$$\ln C = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + \text{sabit} \quad (7)$$

$$\ln C_2 - \ln C_1 = \frac{\Delta H}{1.987} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (8)$$

bağıntıları elde edilir. Burada C_1 ve C_2 değerleri T_1 ve T_2 (K) sıcaklıklarındaki çözünürlük ve ΔH 'da cal / mol cinsinden çözünme ısıdır.

Benzoik Asidin Sudaki Çözünürlüğünün Tayini

Gerekli Kimyasal Maddeler ve Malzemeler

- Termostatlı Isıtıcı
- Kapaklı Erlenmayer (Üç adet)
- Pipet (50 ve 10 ml'lik)
- Büret (50 ml'lik)
- Titrasyon Erleni (Üç adet)
- NaOH (0.1 N)
- Benzoik Asit
- Fenol Ftaleyn İndikatörü
- Damıtık Su

YÖNTEM

3 adet erlende 25 ml suda deney koşullarını sağlayacak miktarda benzoik asit çözülür. Hazırlanan çözeltiler farklı sıcaklıktaki termostatlara alınır. Erlenler ara ara çalkalanarak termostat sıcaklıklarında sistemin dengeye gelmesi için yeterince beklenir. Dengeye gelmiş olan her bir erlendenden pipetle çözeltilerden katı madde kaçmamasına özen gösterilerek belli hacimde numuneler alınır. Bu numuneler içinde çözünmüş benzoik asit miktarı kantitatif olarak belirlenir.

HESAPLAMALAR

1. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneyler için çözünürlük değerlerini g benzoik asit/100 gr su biriminde hesaplayınız.
2. Hesaplanan çözünürlük değerleri ve Van't Hoff izokorundan yararlanarak çözünme ısısını hesaplayınız.
3. Deneyisel olarak elde ettiğiniz değerlerle Literatür değerlerini karşılaştırarak, varsa farklılıkları yorumlayınız.

ÖN ÇALIŞMA

1. Doymuş çözelti, aşırı doymuş çözelti, doymamış çözelti nedir?
2. Çözünürlük nedir? Çözünürlüğe etki eden faktörler nelerdir?
3. Katının çözünürlüğünü deneysel olarak nasıl tayin edersiniz?
4. Katıların çözünürlüğü molekül yapılarına nasıl bağlıdır?
5. Katıların çözünürlüğü çözücü moleküllerinin yapısına da bağlı mıdır? Neden?
6. Çözünme ısısı nedir? Molar çözünme ısısının sıcaklıkla değişimini veren ifadeyi yazıp, çözünme ısısının nasıl belirleneceğini açıklayın.
7. Le Chatelier prensibinden yararlanarak çözünürlüğün sıcaklıkla değişimini açıklayın.
8. Kimyasal bağlar, dipollük, kristal enerjileri ve bunların çözünürlükle ilgileri hakkında bildiklerinizi açıklayın.
9. Benzoik asidin çeşitli sıcaklıklarda çözünürlüğünü literatürden bularak 25 ml suda çözeceğiniz minimum madde miktarını hesaplayınız.

KAYNAKLAR

- Daniels, F., & R.A. Alberty , “*Physical Chemistry*” , 4th ed., John Wiley & Sons Co., New York, 1972.
- Levine, I.N., “*Physical Chemistry*” , 3rd ed., Mc Graw Hill, New York, 1988.
- Moore, W.J., “*Physical Chemistry*” , 5th ed., Prentice Hall, London, 1972.