Bir Maddenin İki Çözücü Arasında Dağılımı / Çözünürlük İlkesi / Nernst Dağılım Kanunu

ÇÖZÜNÜRLÜK ve ÇÖZÜNÜRLÜĞE ETKİ EDEN FAKTÖRLER  
  
  
  Çözünürlük, belli bir miktar çözünenin, belirli şartlar altında, spesifik bir çözücü içinde çözünmesini tanımlar. Çözücü akışkan (ki genellikle aşırı miktarda bulunur) *solvent* olarak adlandırılır ve birlikte çözeltiyi oluştururlar. Çözümlendirme işlemi *solvasyon* (çözücü su ise *hidrasyon*) olarak adlandırılır.  
  
   Çözünürlük sabiti, nisbeten düşük çözünürülükteki iyonik bileşiklerin doymuş çözeltilerini tanımlamada kullanılır.  Tuzlar için çözünürlük sabiti, sulu çözeltilerdeki çözünebilir maksimum miktarıdır. Çözünürlük sabiti, denge sabitinin özel bir halidir. Çözünmüş ve çözünmemiş tuz arasındaki dengeyi tanımlar. Çözünürlük sabitinin bilinmesi aynı zamanda çöktürme (çözünme reaksiyonunun tersi) işlemlerinde de çok faydalıdır. Sıcaklık, diğer denge sabitlerinin olduğu gibi çözünürlük sabitinin de nümerik değerini etkiler.  
   Bir maddenin başka bir madde içerisinde çözünebilmesi için bu maddelerin oluşturdugu sistemin serbest enerjisinin,başlangıçtaki maddelerin toplam serbest enerjilerinden küçük olması gerekir.  
   Serbest enerji değişimi ne kadar büyük olursa maddeler birbirleri içerisinde o oranda fazla çözünürler.  
  
  
*Çözünürlüğe Etki Eden Faktörler:*  
  
Ç*özücünün ve çözünenin cinsine göre*: Çözücü ve çözünen arasındaki molekül yapısı benzerliği ne kadar fazla ise çözünürlük o kadar fazladır. Her madde her maddede çözünmez. Organik bileşikler organik çözücüde inorganik bileşikler inorganik çözücüde çözünürler. Polar bileşikler polar çözücülerde, apolar bileşikler apolar çözücülerde çözünürler. Örneğin naftalin suda çözünmez fakat benzende çözünür. *Benzer benzeri çözer.*  
 *Basınç*: Katı ve sıvıların çözünürlüğüne basıncın pek etkisi yoktur. Gazların çözünürlüğü ise basınçla doğru orantılıdır.  
  
*Sıcaklık*: Katıların ve sıvıların çözünürlüğü sıcaklıkla çoğunlukla artarken, gazların çözünürlüğü sıcaklık artışıyla azalır.  
 *Ortak İyon Etkisi ve Çözünürlük:*Ortak İyon Etkisi, bir iyonik çökeleğin iyonlarından biri, katının doygun çözeltisine ilave edildiğinde, katının çözünürlüğünde gözlenen azalmadır.  
Buna örnek olarak  AgCl 'ün doygun çözeltisine eklenen  AgNO3 ve  NaCl  gibi maddelerin iyonları gösterilebilir. Bu iyonlar ortak iyon adını alırlar ve ortak  
iyon etkisi'ne yol açarlar  
  
  
  
  
NERNST DAĞILIM KANUNU  
  
*TEORİK TANIM*:  Birbirleriyle karışmayan iki çözücü içinde , çözünen bir maddenin belli bir sıcaklıkta çöznürlüğe bağlı olarak bu iki fazdaki dağılımı,yani konsantrasyonları oranı sabittir.  
Bir maddenin bir çözücüdeki serbest enerji büyüklüğü için termodinamik olarak;  
  
             F=F'+2.303RT log a  
  
ifadesi verilebilir ki burada F;a aktifliğine sahip çözünen maddenin serbest enerji büyüklüğü,F' ise aktifliği 1 molal olan çözünen maddenin molal serbest enerji büyüklüğüdür.   
  Madde çözücüde çözündükçe onun serbest enerji büyüklüğü çözünen maddenin saf haldeki serbest enerji büyüklüğüne eşit olana kadar çözücüde madde çözünebilir demektir.  
  
 Bir madde farklı ve birbirine karışmayan çözücülerde çözünür ve bu iki farklı çözücüyü A ve B çözücüleri olarak adlandırırsak; bu maddenin bu çözücülerdeki aktiflikleri sırasıyla a(A),b(B),molal serbest enerji büyüklükleri F'(A) ve F'(B),serbest enerji büyüklükleri olmak üzere;  
  
             F(A)=F'(A)+2.303RT log a  
              
             F(B)=F'(B)+2.303RT log a  
  
             ifadeleri verilebilir.Bu maddenin belli miktarını çözmüş olan A ve B maddelerinin belli miktarı birbiriyle temasa getirilicek olursa; madde serbest enerjisinin büyük oldugu taraftan daha küçük oldugu tarafa dogru akar ve bu akma iki fazdaki serbest enerji büyüklükleri eşit olana kadar sürer. [ F(A)=F(B) ]  
  
  Böylece;    log a(B) / a(A) = F'(A)-F'(B) / 2.303RT   ifadesi elde edilebilirki belli bir sıcaklık için K sabit  
  
                   a(B) / a(A) =K   şeklinde düzenlenebilir. Bu eşirlik Nernst dağılım kanunu ifadesidir.  
  
NERNST DAĞILIM KANUNU EKSTRAKSİYON YÖNTEMİNİN ANA PRENSİBİNİ OLUŞTURUR VE BU KANUN ESAS ALINMIŞTIR.  
  
  
EKSTRAKSİYON   
  
Ekstraksiyon, çözeltilerden, katı karışımlardan bir maddeyi ayırmak ve çözünen, istenmeyen safsızlıkları karışımlardan uzaklaştırmak için yapılan bir işlemdir. Kelime anlamı, çekip çıkarma, çekip almadır. Dört şekli vardır:  
1 .Çözeltilerden yapılan ekstraksiyonlar (Nernst dağılım kanunu)  
2.Kimyasal etkileşmeye dayanan ekstraksiyonlar  
3.Sürekli çekmeye dayanan sıvı-sıvı ekstraksiyonları  
4.Katılardan yapılan ekstraksiyonlar

1. Çözeltilerden Yapılan Ekstraksiyonlar:( NERNST DAĞILIM KANUNUN PRENSİBİ ile Uygulanan Ekstraksiyon)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | | Birbiriyle karışmayan iki sıvının çalkalanarak bir sıvıda bulunan maddelerin diğer sıvıya geçirilmesiyle yapılan ekstraksiyon işlemidir. Çözeltilerden yapılan ekstraksiyonların esası Nerst'in dağılma kanununa dayanır. Buna göre, bir madde birbiriyle karışmayan iki sıvının bulunduğu ortama konup çalkalandıktan sonra dengeye gelmesi beklendiğinde, maddenin iki çözücü arasındaki dağılma oranının sabit bir değer olduğu bulunmuştur. Örneğin bir tüpe eter, su ve her ikisinde de çözünen bir madde konulduğunda, belli bir süre sonra bu iki maddenin, her iki çözücüde de çözünen miktarlarının oranı sabittir. Bu sabiteye K dağılma sabitesi denir.  K=Cüst / Calt               Cüst: Organik faz derişimi, Calt: Sulu faz derişimi  Nerst'in dağılma kanunu bir limit değeri bildirir. Ancak çok seyreltik çözeltilerde bu değer geçerli olabilir. Ortamda disosiyasyon, assosiyasyon, kompleksleşme gibi durumlar varsa aradaki orantı bu kadar basit değildir, daha detaylı incelemek gerekir.       2. Kimyasal Etkileşmeye Dayanan Ekstraksiyonlar     Bu tür ekstraksiyonda ayrılacak madde ekstraksiyon çözeltisi ile kimyasal bir reaksiyon verir. Bu tür bir işlem, karışımlardan bileşenleri ayırmak veya organik madde içindeki safsızlıklan uzaklaştırmak için uygulanır. *Örneğin organik bir çözücü içinde çözünmüş bulunan birkaç madde içindeki organik bir asidin, inorganik bir bazın sulu çözeltisi ile organik bir reaksiyon sonunda tuzunu oluşturarak sulu faza geçmesini sağlayabiliriz.* Aynı işlemler tersi için de söz konusu olabilir. Seyreltik asit çözeltileri de aynı özelliğe dayanarak organik bazların ve bazik safsızlıkların ekstraksiyon ile uzaklaştırılması için kullanılabilir.   Seyreltik sodyum hidroksit, sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat çözeltileri organik asitleri ve asidik safsızlıklan; seyreltik hidroklorik asit veya sülfürik asit çözeltileri de organik bazları ve bazik safsızlıklan organik çözücülerdeki çözeltilerinden ekstraksiyon ile ayırmak için kullanılır.   Ekstraksiyon işleminin esası, asit ve bazdan oluşan tuzun organik fazda çözünmemesine ve suda çözünmesine dayanır. Sulu fazdaki tuz yapısındaki madde, asit ise seyreltik asit ile; baz ise seyreltik baz ile muamele edilerek tuz yapısından kurtarılmış olur. Derişik soğuk sülfürik asit, doymamış hidrokarbonları doymuş hidrokarbonlardan, alkol ve eterleri alkil halojenürlerden ekstraksiyon ile ayırmaya yarar.       3. Sürekli Çekmeye Dayanan Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonları   Organik maddeler, suda organik çözücülerden daha fazla çözündüklerinde veya bir katı fazda bulunup organik çözücülerde az çözündüklerinde sürekli ekstraksiyon işlemi uygulanır. Bu yolla az çözücü kullanarak, çözünürlük organik çözücünün aleyhine olduğu halde fazla miktarda madde kazanılabilir. Ekstraksiyon sıvı-sıvı arasında söz konusu olacaksa yani madde sudan ekstre edilecek ise kullanılacak organik çözücünün sudan hafif veya ağır oluşuna göre farklı ekstraksiyon düzenekleri kullanmak gerekir. Her iki düzenek de,  • soğutucu, • organik maddeyi içeren sulu fazın ve sudan hafif veya sudan ağır ekstraksiyon çözücüsünün konduğu balon ve ekstre edilen organik madde çözeltisinin toplandığı balondan oluşur.  Organik maddeyi içeren çözücü sudan farklı bir çözücü de olabilir. Unutulmaması gereken nokta, iki çözücünün birbiri ile karışmamasıdır. Her iki düzenekte de balonda kaynayan ekstraksiyon çözeltisi soğutucuda yoğunlaşarak organik maddeyi içeren faz, içinden damlalar halinde geçer ve tekrar balona döner. Böylece devam eden ekstraksiyon işleminde süre geçtikçe balonda kaynayan organik çözücü içine geçen organik madde miktarı artar.     4. Katılardan (Droglardan) Yapılan Ekstraksiyonlar   Ham drogun, uygun çözücü içinde belirli şartlarda muamele edilmesi ile yapılan ayırma işlemidir. Burada, droglardan bir sıvı yardımıyla etken madde veya maddelerin çekilip alınması kastedilir. Ekstraksiyonun ilk kullanılışı maserasyon şeklinde olmuştur. Katı droglarda etken maddeler hücre içinde bulunur. Drog, çözücü içine atıldığında çözücü difüzyon olayı ile hücre içine girer ve içindeki etken maddeyi çözer, hücre gerilir ve çeper patlar. Sıvının hücre içine girmesi çeper parçalanmadan önce yavaştır, olayın hızlanması için çeper parçalanmalıdır.  Uygulama biçimlerine göre droglardan yapılan ekstraksiyon; maserasyon, dijestiyon, infüzyon, dekoksiyon, perkolasyon, soxhelet apareyi ile yapılan sürekli ekstraksiyon olarak belirtilen yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir.    T.C                              KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ                              FEN EDEBİYAT FAKÜLTESİ                                      KİMYA BÖLÜMÜ             DENEY : NERNST DAĞILMA KANUNU  .1 ÖZET       Nernst dağılma yasası açıklanmıştır. Birbirine hiç karışmayan iki faz üzerine her iki fazda da çözünebilen üçüncü bir madde eklenmiştir. Bu yasaya göre çözünen maddenin fazlardaki derişimleri sadece oranları sabit kalacak şekilde değişmektedir.   1.2 TEORİK BİLGİ       Ekstraksiyon işlemlerinde olduğu gibi iki fazın birbiriyle dengede bulunması önemli bir durumdur. Örneğin eğer I2 su içinde çözülürse I2’ nin büyük bir kısmı, karbon tetraklorür ile bu fazın dengeye getirilmesi ile sudan kolayca ekstrakte edilebilir. Seyreltik çözelti durumunda, su fazı içindeki I2’ nin denge mol kesri, I2’ nin karbon tetraklorür fazındaki mol kesri ile orantılıdır. Bu ilke Nernst’in dağılma yasası olarak adlandırılır. Orantı katsayısı, Kd dağılma katsayısı olarak isimlendirilir.  Ve;   |  | | --- | | Kd = Xİ(II) / Xİ(I) |     bağıntısıyla verilir. Eşitlikte iyot bileşeni için (i) alt indisi kullanılmış ve karbon tetraklorür fazı (II) ve su fazı da (I) ile tanımlanmıştır. Kd dağılma katsayısının ayrıca sınırlı biçimde basınca bağımlılığı söz konusudur.       Bu eşitliği elde etmek için faz dengesi ilkesini kullanabiliriz. İki ayrı faz içindeki iyot için kimyasal potansiyeller sırasıyla;             μ i(I) = μ i(I)+ RTln(Xİ(I))             μ i(ıı)=μ i(II) + RTln(Xi(II))   ifadeleriyle yazılabilir. İki ayrı fazda standart hal kimyasal potansiyeller eşit olmayabileceğinden fazları karakterize edebilmek için (I) ve (II) indisleri kullanılmıştır.         Denge durumunda;            μ i(I)= μi(II)  olduğundan, cebirsel olarak birkaç işlem sonucu             Kd = Xi(II) / Xi(I) = ki(I) / ki(II)  sonuç ifadesi elde edilir. İfade ki(I) ve ki(II) i bileşeninin sırasıyla I. Ve II. fazlardaki Henry yasası sabitleridir. Belirli bir çözünen madde için verilen Kd sabiti sadece sıcaklık, basınç ve iki çözücünün kimyasal yapısına bağlıdır. (\*)  Dağılma Yasası       Su-eter ve su-kloroform gibi hemen hemen birbiri ile hiç karışmayan iki sıvıdan oluşan bir heterojen sistemin fazlarını a ve b ile simgeleyelim. Böyle bir sistemin ideal bir karışımla hiçbir ilgisi olmamasına karşın amonyak, bromür ve iyodür gibi maddeler her iki fazda da ideal olarak çözünmektedir. Biribiriyle karışmayan iki faz üzerine her iki fazda da çözünebilen üçüncü bir madde eklenip iyice çalkalandıktan sonra kendi haline bırakıldığında fazlar birbirinden ayrılır.  Sistem dengede iken sistemde çözünmüş olan üçüncü bir c maddesinin fazlardaki derişimleri birbirinden farklıdır. Fazlar birer ideal karışım olduğu müddetçe dağılma katsayısı çözünen c maddesinin fazlardaki derişiminden farklıdır. Dağılma yasasını ilk kez Alman Fizikokimyacı Walter Nernst ortaya koymuştur. Bu yasaya göre çözünen maddenin fazlardaki derişimleri ancak ve ancak oranları sabit kalacak şekilde değişmektedir.(\*\*)   1.3 DENEYİN YAPILIŞI  Gerekli Alet ve Malzemeler;  NH3, su, kloroform, erlen, büret, pipet, ayırma hunisi  Titrasyon için; ayarlı HCl çözeltisi, indikatör(metil oranj)  Deneyin Yapılışı       25 ml 1.25 M NH3 çözeltisi ve 25 ml kloroform ayırma hunisine konuldu ve kuvvetlice çalkalandı. Sonra fazların ayrılması için bırakıldı. Üstteki (yoğunluğu daha az olan) fazdan 5 ml lik örnek alınıp içinde 50 ml saf su bulunan erlene boşaltıldı. 2 damla metil oranj eklendi. Ayarlı HCl ile titre edildi. Altta ki kloroform fazından da pipetle uygun bir biçimde 10 ml örnek alındı. İçinde 50 ml su bulunan bir başka erlene boşaltıldı. 2 damla metil oranj eklendi ve ayarlı HCl ile titre edildi.       Ayırma hunisine 10 ml kloroform , 5 ml su eklendi.(Titrasyonlarda kullanılan asitlere eşdeğer miktarda NH3 eksilmiştir.) Aynı işlemler tekrarlanarak titrasyon yapıldı.Deney 3 kez tekrar edildi ve sonuçların ortalaması alındı.   1.4 HESAPLAMALAR   |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | |  | 1.Deneme | 2. Deneme | 3.Deneme | | Kloroform | 1.6 ml HCl | 1.1 ml HCl | 0,9 ml HCl | | Su | 24.7 ml HCl | 19.2 ml HCl | 14 ml HCl |      1. Deneme;   Üst faz = 24,7 ml\*0,2 mmol    \*1 mmol NH3 \*25 ml  = 24,7 mmol NH3                                      ml HCl   1 mmol HCl    5 ml    Alt faz = 1,6 ml\*0,2 mmol    \*1 mmol NH3 \*25 ml  = 0,8 mmol NH3                                   ml HCl    1 mmol HCl   10 ml    K1= C(üst)  = 24,7/25  = 30,875          C(alt)      0,8/25   1. Deneme;   Üst faz = 19,2 ml\*0,2 mmol    \*1 mmol NH3 \*25 ml  = 19,2 mmol NH3                                     ml HCl    1 mmol HCl    5 ml    Alt faz = 1.1 ml\*0,2 mmol    \*1 mmol NH3 \*25 ml  = 0,55 mmol NH3                                   ml HCl    1 mmol HCl    10 ml      K2= C(üst)  = 19,2/25  = 34,91          C(alt)      0,55/25     3.Deneme;    Üst faz = 14 ml\*0,2 mmol    \*1 mmol NH3 \*25 ml  = 14 mmol NH3                                   ml HCl    1 mmol HCl    5 ml      Alt faz = 0,9 ml\*0,2 mmol    \*1 mmol NH3 \*25 ml  = 0,45 mmol NH3                                   ml HCl    1 mmol HCl    10 ml        K3= C(üst)  = 14/25  = 31,11          C(alt)      0,45/25    1.5 SONUÇ  Yapılan denemelerde alt faz ve üst fazdaki NH3miktarı azaldı. Çözünen madde miktarı arttıkça fazlardaki derişimler daima oranları K dağılma katsayısına eşit olacak şekilde artar.  1.6 YORUM  Hesapladığımız K dağılma katsayısı değerleri sırasıyla; 30.875 , 34.91 , 31.11 bulunmuştur. Değerlerimiz birbirine yakın çıkmıştır. Çözünen maddenin fazlardaki derişimleri K dağılma katsayısına eşit olacak şekilde değişir.Bu nedenle K değerleri birbirine çok yakın olmalıdır. Titrasyon işlemi sırasında hatalarımız olabilir.  .7 KAYNAK   (\*) Fizikokimya Kitabı Cilt 1 ( sayfa 216 )  ROBERT G. MORTİMER  Palme Yayıncılık    (\*\*) www.mhilmieren.com/fizikoII3.doc |   Yorumlar |