1. TERMODİNAMİK

Deney No: 1 BUHARLAŞMA ENTALPİSİ

Deneyin Amacı

Oldukça düşük sıcaklıklarda kolaylıkla buharlaşabilen dietileterin buharlaşma entalpisinin kalorimetrik yoldan belirlenmesidir. Belli bir basınç ve sıcaklıkta 1 mol sıvıyı buharlaştırmak için gerekli ısıya **buharlaşma entalpisi** denir. Buharlaşma entalpisi ya kalorimetre ile doğrudan ölçülür ya da buhar basıncı ölçümlerine dayanılarak Clausius-Clapeyron denklemi yardımı ile bulunur. Çoğu sıvılar için buharlaşma entalpisinin kaynama sıcaklığına oranı sabit olup kaynama sıcaklıklığındaki buharlaşma entropisine eşittir. Trouton kuralı olarak ifade edilen bu eşitlik,

$$\frac{\Delta H_{sb}}{T} = \Delta S_{sb} \approx 88\, JK^{-1}mol^{-1}$$

şeklinde verilir.

Kullanılan Kimyasallar

Dietil eter

Deneyin Yapılışı

Bu yöntemde kolay buharlaşabilen bir sıvı kalorimetre kabında hava akımı ile buharlaştırılarak, sıvının ortamdan aldığı ısı daha önce belirlenen kalorimetre sabiti ve ölçülen sıcaklık değişimleri yardımı ile hesaplanır.

Deneyde ilk olarak kalorimetre sabitini belirlemek gerekir. Bu amaçla kalorimetre kabına 100 cm^3 su konur. Su ile dolu bu kap örnek balonu ve karıştırıcısı ile birlikte tartılır (m_1).

Denge sıcaklığı ise kap içine yerleştirilen bir termometre ile okunur (T_1).

Bir beherde 70°-80°C'a kadar ısıtılmış ve sıcaklığı (T_2) saptanmış olan sudan 30 cm^3 alınarak içine 100 cm^3 su içeren kaba konur ve karıştırılır.

Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra sıcaklık (T_3) termometre ile okunur ve kalorimetre kabı örnek balonu ve karıştırıcı ile birlikte tartılır (m_2).

Yukarıdaki veriler yardımı ile kalorimetre ve aksesuarının sıcaklığını 1°C yükseltmek için gerekli ısıya eşit olan kalorimetre sabiti suyun ısınma ısısı c_{su} = 1 cal $K^{-1}g^{-1}$ alınarak,

$C/calK^{-1} = (m_2-m_3)(T_2-T_3)csu/(T_3-T_1)$ eşitliğinden bulunur.

Daha sonra, buharlaşma entalpisini belirlemek için sırasıyla aşağıdaki işlemler yapılır.

Kalorimetre kabına 100 cm^3 su konur.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

İçteki örnek balonuna 3 cm^3 dietil eter konup, kalorimetre kabındaki su karıştırılır ve denge sıcaklığı okunur (T_4).

Balona bir puar yardımı ile dikkatlice hava gönderilerek dietil eter 2-3 dk içinde tamamen buharlaştırılır.

Bu sırada kaptaki su karıştırılıp, denge sıcaklığı (T_5) okunur.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Belirlenen kalorimetre sabiti ve ölçülen sıcaklıklar kullanılarak dietileterin buharlaşma entalpisinin $I_{sb}/calg^{-1} = C(T_4-T_5)/m = C(T_4-T_5)/V\rho$ şeklinde yazılan kalorimetre kuralı ile bulunur.

Burada m, v ve ρ sırasıyla dietil eterin kütlesini, hacmini ve yoğunluğunu (ρ_{eter}=0,736 g/cm^3) ifade etmektedir.

SORULAR

1) Isı, sıcaklık, iş, basınç ve kimyasal potansiyel kavramlarını tanımlayınız.
2) Kalorimetre kuralı nedir? Kalorimetre sabiti ve su cinsinden değeri nasıl tanımlanır?
3) Kirchhoff eşitliklerini çıkartınız.
4) İç enerji, entalpi ve entropi kavramlarını tanımlayınız.
5) Termodinamiğin temel yasalarından yola çıkarak dH = δq + Vdp ve $dH = Tds + Vdp$ eşitliklerini türetiniz.
6) Buharlaşma iç enerjisi ve buharlaşma entalpisi arasındaki farkı açıklayınız.
7) Buharlaşma entalpisinin sıcaklıkla değişimini açıklayınız.
8) Entalpi ile iç enerjiyi birbirine bağlayan H=U+pV eşitliğini açıklayarak türetiniz.
9) Kapalı sistemlerde hal fonksiyonlarını hal değişkenlerine bağlayan kısmi diferensiyel denklemleri türetiniz.
10) Sabit sıcaklıkta entropinin hacimle değişme hızının α/κ olduğunu gösteriniz.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

2. KİMYASAL KİNETİK

Deney No: 2 KİMYASAL TEPKİME HIZI

Deneyin Amacı

Tepkime hızının zamanla değişimi incelenerek tepkime hız sabitinin belirlenmesidir.

Kullanılan Kimyasallar

1) Doygun persülfat çözeltisi (≈ 0,06 M) : Laboratuvar sıcaklığında 100 cm^3 çözeltide yaklaşık 1,7 g $K_2S_2O_8$ içermektedir.
2) 0,4 M Potasyum iyodür çözeltisi 100 cm^3 çözeltide 6,6 g KI içermektedir.
3) 0,1 N $Na_2S_2O_3$ Ayarlı sodyum tiyosülfat çözeltisi
4) %1'lik taze hazırlanmış nişasta çözeltisi (100 cm^3 'de 1 g nişasta)

Deneyin Yapılışı

Bu deneyde incelenecek olan nötr ortamdaki iyodür ve persülfat arasındaki iyonik tepkime aşağıda verilmiştir.

$$2\,I^- + S_2O_8^{-2} \rightarrow 2\,SO_4^{-2} + I_2 \qquad (2.1)$$

Doygun persülfat çözeltisinden 40 cm^3 alınarak 200 cm^3 'e seyreltilir. Bu seyreltik çözeltiden 50 cm^3 alınarak 150-200 cm^3 hacmindeki bir erlene boşaltılır.

Bir başka erlene ise aynı hacimde (50 cm^3) 0,4 M'lık KI çözeltisi konur.

Her iki çözelti de 25°C'ye ayarlanmış bir termostat içinde sıcaklık dengesi kurulana kadar (15-20 dakika) bekletilir (Erlenlerin ağızları kapatılır.)

Deneye başlamadan önce 0,1 N tiyosülfat çözeltisi 0,01 N olacak şekilde seyreltilir (20 cm^3'ten 200cm^3'e). Seyreltilen çözelti bürete doldurulur.

Bundan sonra, içlerinde 200'er cm^3 su bulunan erlenler hazırlanır (Neden?).

Bu hazırlıklar tamamlandıktan sonra termostat içinde sıcaklık dengesi kurulan çözeltilerden iyodür çözeltisi persülfat çözeltisine aktarılarak (tersi yapılmaz) karışma anı kronometre ile kaydedilir. Tam karıştırma anında ayrı bir yerde cam kapaklı şişe içine aynı miktarlarda 0,4 M'lık 50 cm^3 KI ve seyreltilmiş 50 cm^3 $K_2S_2O_8$ den konularak karıştırılır ve kapak kapatılır. Bu çözelti daha önce 50°C'a ısıtılarak hazırlanmış bir beherdeki su banyosuna daldırılır ve deney boyunca 50°C'de bekletilir. Bu deney diğeri ile aynı anda başlatılmalıdır (Böyle bir deney neden yapılır?).

Karışma anından üç dakikalık bir zaman geçince tepkime karışımımdan 10 cm^3 örnek çekilir. Üç dakikalık zaman aralığının sonunda pipetteki çözelti, içinde 200 cm^3 su bulunan erlene boşaltılır (Neden?).

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Daha sonra belirlenen zaman aralıklarında aynı şeklide 10'ar cm^3'lük örnekler çekilerek deneye devam edilir.

Erlenlere alınan örneklere, indikatör olarak %1'lik nişasta çözeltisinden birkaç damla atılarak 0,01 N tiyosülfat çözeltisi ile

$$I_2 + 2\,S_2O_3^{-2} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2\,I^- \qquad (2.2)$$

denklemine göre titre edilir.

Tepkime hızı, ortamda kalan madde derişimine bağlı olarak zamanla azalacağından örnekler arasındaki zaman aralığı büyütülmelidir. 25°C sıcaklıkta karıştırma anından sonra yaklaşık 1 saat içinde tepkime sona ermekte, yani bütün persülfat indirgenmektedir.

Bu deneyler tamamlandıktan sonra cam kapaklı şişedeki çözelti soğutulur. Çözeltiden alınan 10 cm^3 örnek seyreltilerek 0,01 N tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Bu deney mutlaka yapılmalıdır. Böylece toplam persülfatı karşılayan iyot değeri bulunmuş olur.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Titrasyon denklemi (2.2) için yazılan eşdeğerlik kuralından kinetik olarak incelenen (2.1) tepkimesinde oluşan ve molar miktarı harcanan persülfatın molar miktarına (x) eşit olan I_2 derişimine geçilir. İzlenen tepkime (2.1) karışımından çekilen 10 cm3 'lik örnek titrasyonu sırasında 0,01 N $Na_2S_2O_3$ çözeltisinden v cm^3 harcandığına göre titrasyon tepkimesi (2.2) için yazılan eşdeğerlik kuralından tesir değerliği 2 olan I_2'un normalite ve molaritesi aşağıdaki bağıntılardan bulunur.

$$N(I_2) = N(S_2O_3^{-2})\ v(S_2O_3^{-2}) / 10 = 0{,}01\ v / 10 = 0{,}001\ v \qquad (2.3)$$

$$[I_2] = N(I_2) = 0{,}001\ v / 2 = 0{,}0005\ v = x \qquad (2.4)$$

50°C'de cam kapaklı şişede yürütülen tepkime (2.1) sırasında karışımdaki persülfat iyonlarının tümü harcanmış olmaktadır. Bu nedenle, bu şişedeki karışımdan çekilen 10 cm^3'lük örnek içindeki I_2'un molaritesi izlenen tepkime (2.1) için başlangıçtaki persülfat iyonları derişimine eşittir. Tepkimenin tümüyle tamamlandığı cam kapaklı şişeden çekilen cm^3'lük örneğin titrasyonunda harcanan $Na_2S_2O_3$ çözeltisinin hacmi v_0 ise, izlenen tepkimenin (2.1) başlangıcındaki persülfat molaritesine eşit olan iyot'un molaritesi

$$[I_2] = [S_2O_8^{-2}]_0 = 0{,}0005\ v_0 \qquad (2.5)$$

eşitliğinden bulunur.

Tiyosülfat çözeltisi ile yapılan titrasyonlardan (2.1) tepkimesindeki persülfatın başlangıç derişimi ve herhangi bir anda harcanan kısmının derişimi belirlendiğine göre, herhangi bir anda harcanmadan geride kalan derişimine

$$[S_2O_8^{-2}] = [S_2O_8^{-2}]_0 - [I_2] = [S_2O_8^{-2}]_0 - x = 0{,}0005\ (v_0 - v) \qquad (2.6)$$

eşitliğinden geçilir. Tepkimenin uyduğu birinci derece denklemi

$$\ln([S_2O_8^{-2}]_0 / [S_2O_8^{-2}]) = \ln[v_o / (v_0 - v)) = kt \qquad (2.7)$$

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

şeklinde yazılabileceğinden, gerçek derişimlerin bulunmasına gerek kalmadan titrasyonlar sırasında harcanan tiyosülfat çözeltilerinin hacimleri kullanılarak kinetik inceleme yapılır.

Çizilecek grafiklerin daha iyi olması için, çekilecek olan 10 cm^3'lük örneklerin zaman aralıklarının aşağıdaki gibi olması önerilmektedir.

t/dk	:	0	3	7	10	15	20	30	42	60	…	∞
Δt/dk	:	0	3	4	3	5	5	10	12	18	…	∞
v/cm^3	:	0	-	-	-	-	-	-	-	-	…	v_0
$(v_0 - v)$/ cm^3	:	v_0	-	-	-	-	-	-	-	-	…	0

Bu çizelgedeki değerler kullanılarak $[S_2O_8^{-2}]$ – t ve In $([S_2O_8^{-2}]_0 / [S_2O_8^{-2}])$ – t grafikleri çizilir.

Bu grafiklerden de görüleceği gibi birinci dereceden olan tepkime (2.1) için tepkime hız sabiti, integrallenmiş hız yasası, diferensiyel yöntem ve yarılanma süresi yöntemi ile ayrı ayrı bulunarak kıyaslanır ve moleküleritesi üç olan (2.1) tepkimesinin neden birinci dereceden yürüdüğü tartışılır.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 3 ETİL ASETATIN SABUNLAŞMASI

Deneyin Amacı

Bu deneyde etil asetatın sodyum hidroksit ile verdiği,

$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$

sabunlaşma tepkimesinin hız sabiti grafiksel yoldan belirlenecektir. Esterin sodyum hidroksit ile karboksilli asit tuzu ve bir alkol vermek üzere girdiği tepkimelere **sabunlaşma** denir.

Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Erlen, beher, büret, pipet, mezür, termostat

Kullanılan Kimyasallar

1) 1 / 60 N $CH_3COOC_2H_5$
2) 1 / 20 N NaOH
3) 1 / 20 N HCl
4) 1 / 40 N NaOH

Deneyin Yapılışı

İki tane 750 cm^3'lük erlenlerden birine mezürle 250 cm^3 N/60'lık etil asetat çözeltisi diğerine ise 250 cm^3 N/40'lık NaOH çözeltisi konulup ağızları kapatılarak termostata yerleştirilir.

150 cm^3 'lük erlenlere 25'er cm^3 N/20'lik HCl çözeltisi konup hazır bekletilir.

Termostta 20 dakika bekleyen aşırı miktardaki NaOH çözeltisi etil asetat üzerine boşaltılarak

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH \qquad (2.8)$$

tepkimesi başlatılır. Erlende kalan NaOH miktarını belirlemek için erlen bir kenarda saklanır.

Çözeltiler karıştırıldıktan 3 dakika sonra karışımdan 50 cm^3 örnek çekilir ve tepkimeyi durdurmak içinde içerisinde 25 cm^3 N/20 HCl çözeltisi bulunan erlene boşaltılır. Bu sırada artan NaOH ile HCl arasında

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_20 \qquad (2.9)$$

tepkimesi olur.

Erlen içine birkaç damla bromtimol mavisi indikatörü ilave edilerek harcanmadan kalan HCl hemen N/20'lik NaOH çözeltisi ile aşağıdaki tepkime uyarınca geri titre edilerek bulunur.

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_20 \qquad (2.10)$$

Bu tepkime karışımından 6, 10, 15, 20, 30, 45 ve 60. dakikalarda 50'er cm^3 alınarak titrasyonlar tekrarlanır.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

N/40'lık NaOH çözeltisi konan erlende kalan NaOH miktarı, N/20'lik HCl çözeltisi ile titre edilerek belirlenir.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Sodyum hidroksit ve etil asetat çözeltilerinin eşit hacimleri karıştırıldığından başlangıç derişimleri sırasıyla

$a = (25 \times 10^{-3}) / 2 = 12{,}5 \times 10^{-3}$ M

$b = (16{,}6 \times 10^{-3}) / 2 = 8{,}3 \times 10^{-3}$ M

olacaktır. Belli bir t süresi sonunda tepkime karışımında henüz harcanmadan kalan soyum hidroksitin (a–x) ve etil asetatın (b–x) molariteleri (2.8), (2.9) ve (2.10) tepkimeleri sondan başa doğru değerlendirilerek aşağıdaki gibi bulunur. Buna göre, (2.16) tepkimesinde harcanan NaOH'in molar miktarı n_3, (2.9) tepkimesinde harcanmadan kalan HCl'in molar miktarına eşittir. Başlangıçta (2.9) tepkimesi için erlene konan HCl'in molar miktarı n_2 ve harcanmadan geride kalan HCl'in molar miktarı n_3 arasındaki fark (2.8) tepkimesinde henüz harcanmadan kalan NaOH'in n_1 molar miktarına eşittir. Buna göre, mol denkliği için yazılan eşitlik ve molaritenin tanım bağıntısı birleştirilerek henüz harcanmadan geride kalan NaOH'in (a–x) molaritesini ve harcanan NaOH'in x ile simgelenen molaritesini bulmak için, sırayla aşağıdaki denklikler yazılır.

$n_1 = n_2 - n_3$

$v(a-x) = v_2c_2 - v_3c_3$

$(a-x) = (v_2c_2 - v_3c_3) / v$ geride kalan NaOH çözeltisinin molaritesi

$x = a-(a-x)$ harcanan NaOH çözeltisinin molaritesi

$(b-x)$ geride kalan etil asetatın molaritesi

Burada, v herhangi bir t süresinde, tepkime sisteminden bir pipetle çekilen çözeltinin hacmini, v_2 ve c_2 ise (2.17) tepkime başlangıcında erlene konan HCl çözeltisinin hacim ve molaritesini, v_3 ve c_3 ise (2.10) tepkimesine göre yapılan titrasyonda harcanan NaOH'in hacim ve molaritesini göstermektedir.

Örnek olarak, $v = 50$ cm^3, $v_2 = 25$ cm^3, $c_2 = 0{,}050$ M, $v_3 = 15$ cm^3 ve $c_3 = 0{,}050$ M ise hesaplama aşağıdaki gibi yapılır.

$(a-x) = (25 \times 0{,}050 - 15 \times 0{,}050) / 50 = 10 \times 10^{-3}$ M

$x = a - (a-x) = 12{,}5 \times 10^{-3} - 10 \times 10^{-3} = 2{,}5 \times 10^{-3}$ M

$(b-x) = 8{,}3 \times 10^{-3} - 2{,}5 \times 10^{-3} = 5{,}8 \times 10^{-3}$ M

Çeşitli t sürelerinde tepkime sisteminden çekilen örnekler benzer şekilde analiz edilerek aşağıdaki gibi bir çizelge düzenlenir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

t / dk	(a–x) / mol L^{-1}	(b–x) / mol L^{-1}	In [(a–x) / (b–x)]
3	-	-	-
6	-	-	-
10	-	-	-

Bu çizelgedeki değerler kullanılarak t - In [(a–x) / (b–x)] grafiği çizilirse bir doğru bulunur. Bu doğrunun eğiminden de k tepkime hız sabitine geçilir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 4 HİDROJEN PEROKSİDİN KATALİTİK PARÇALANMASI

Deneyin Amacı

Hidrojen peroksitin sulu ortamdaki parçalanma tepkimesinin MnO_2 ile katalizlenmesini izlemek ve iki farklı katalizör derişiminde tepkime derecesi ve tepkime hız sabitini belirlemektir.

Kolloidal platin, H_2O_2'in su ve oksijene parçalanmasını katalizler; ancak katalizör zehirlenerek etkisini çabuk kaybeder. Bu nedenle H_2O_2'in parçalanması, etkisini uzun süre kaybetmeyen MnO_2 ile de katalizlenir.

Tepkime,

$$H_2O_2 \xrightarrow{MnO_2} H_2O + \tfrac{1}{2} O_2 \qquad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir. Kolloidal MnO_2, H_2O_2 ve $KMnO_4$ çözeltilerinin hafif bazik ortamdaki etkileşmesinden

$$MnO_4^- + H_2O_2 + OH^- \rightarrow MnO_2 + H_2O + O_2 \qquad (2.12)$$

oluşur. Oluşan kolloidal MnO_2 geride kalan H_2O_2'in parçalanmasında katalizör görevi yapar.

Sonuçların tekrarlanabilir olması açısından ortamın oldukça bazik bir pH değerine tamponlanması gerekir. Bu nedenle, deney borat tamponu (pH = 10) ile yapılır.

Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Erlen, beher, büret, pipet, cam pamuğu, termometre, kronometre, termostat

Kullanılan Kimyasallar

1) 0,75 N H_2O_2 çözeltisi (2 cm^3 derişik H_2O_2 su ile 40 cm^3'e tamamlanır.)
2) 0,02 N ayarlı $KMnO_4$ çözeltisi
3) 4 N H_2SO_4 çözeltisi
4) Borat tamponu (3,1 g H_3BO_3, 25 cm^3 1 N NaOH'de çözülür. Su ile 250 cm^3'e tamamlanır.)

Deneyin Yapılışı

a) 300 cm^3 'lük temiz bir erlene 150 cm^3 su, 50 cm^3 tampon çözeltisi ve 15 cm^3 H_2O_2 konup karıştırılır ve sıcaklığı 25°C'ye ayarlanmış bir termostat içine yerleştirilir.

Çözeltinin termostat sıcaklığına ulaşması için 10 dakika beklenir. Sonra MnO_2 katalizörünün oluşması için erlene 5 cm^3 $KMnO_4$ çözeltisi ilave edilip çalkalanarak karıştırılır ve ağzı cam pamukla kapatılır.

Erlen iyice çalkalandıktan sonra (aşırı oksijen birikmesinden kaçınmak için) bir pipetle 10 cm^3 örnek çekilip yaklaşık 2M 15 cm^3 H_2SO_4 çözeltisi içeren erlene boşaltılır.

Erlendeki çözelti, hafif pembe renk gözleninceye kadar ayarlı $KMnO_4$ çözeltisi ile titre edilir. Harcanan permanganat çözeltisinin hacmi (t = 0 anında), H_2O_2'in başlangıç derişimine karşılık gelir. 4 ya da 5 dakika gibi bir süre sonunda yeniden 10 cm^3 çözelti çekilerek aynı işlem yinelenir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Bu deney için (her 4-5 dakikada bir olmak üzere) beş ya da altı numunenin alınıp titre edilmesi yeterlidir. Çeşitli t zamanlarında alınan tepkime karışımının titrasyonunda harcanan permanganat çözeltisinin (derişimi 0,002 N) hacmi (v) belirlenerek aşağıdaki gibi bir çizelge hazırlanır.

t/dk	:	0	5	10	14	18
v/ cm^3	:	v_0	-	-	-	-

Daha sonra bu veriler değerlendirilir.

b) Deneyin ikinci kısmında katalizör iki katına (tepkime karışımına 10 cm^3 $KMnO_4$ çözeltisi katılarak) çıkarılarak aynı işlemler tekrarlanır. Ancak tepkime daha hızlı yürüyeceğinden örnekler daha kısa sürelerle (2-3 dakika gibi) alınmalıdır.

Deneyin bu kısmı da 13-20 dakikada tamamlanır. Veriler yine yukarıdaki gibi not edilir.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Deney verilerinin birinci ve ikinci dereceden tepkimeler için türetilmiş olan eşitliklere uyup uymadığı kontrol edilir.

$A \rightarrow$ ürünler : $r = -d[A] / dt = k[A]$, $\ln([A]_0 / [A]) = kt$

$2A \rightarrow$ ürünler : $r = -(1/2)\, d[A] / dt = k[A]^2$, $1/[A] = 1/[A]_0 + kt$

Zamana göre grafiğe geçirilen nicelikler birinci ve ikinci derece denklemleri için deney verileri kullanılarak aşağıdaki bağıntılardan hesaplanır.

$$\ln([A]_0 / [A]) = \ln[v_0(MnO_4^-) / v(MnO_4^-)] \quad (2.13)$$

$$1/[A] = v(H_2O_2) / N(MnO_4^-)\, v(MnO_4^-) \quad (2.14)$$

Burada, $v_0(MnO_4^-)$ derişimi 0,75 N olan H_2O_2 çözeltisi için başlangıçta harcanan, $v(MnO_4^-)$ aynı hacimdeki çözelti için herhangi bir t anında harcanan MnO_4^- çözeltisinin hacmini ve $N(MnO_4^-)$ ise permanganat çözeltisinin eşmolar derişimini yani normalitesini göstermektedir.

Çizilen $\ln([A]_0 / [A])$ - t ve $1/[A]$ - t grafiklerinden hangisi daha iyi doğruyu veriyorsa tepkime o grafiğin uyduğu denklemin derecesindedir. Başka bir deyişle, eğer birinci grafik daha iyi bir doğru veriyorsa tepkime birinci dereceden, eğer ikinci grafik daha iyi bir doğru veriyorsa tepkime ikinci derecedendir.

Bulunan tepkime derecesi, $2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$ tepkimesi göz önüne alınarak tartışılır.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 5 DERİŞİM ORANLARINI DEĞİŞTİRME YÖNTEMİ İLE TEPKİME DERECESİ BELİRLENMESİ

Deneyin Amacı

Asit katalizliğinde sulu çözeltide yürüyen

$$IO_3^- + 8\,I^- + 6\,H^+ \rightarrow 3\,I_3^- + 3\,H_2O \qquad (2.15)$$

homojen tepkimesinin derecesinin derişim oranlarını değiştirme yöntemi ile belirlenmesidir.

Yukarıda verilen tepkimenin hızı en genel biçimiyle,

$$r = -\frac{d\left[IO_3^-\right]}{dt} = \frac{1}{3}\frac{d\left[I_3^-\right]}{dt} = k'\,([IO_3^-]^{\alpha}\,[I^-]^{\beta}\,[H^+]^{\gamma}\,[H_2O]^{\sigma}\,[I_3^-]^{\varepsilon} \qquad (2.16)$$

şeklinde verilir. Tepkime hızına etki edebilecek madde derişimleri parantez içerisinde sıralanmıştır.

Hız bağıntısında yer alan H_2O çözücü olduğu için tepkime ortamında bolca bulunur ve tepkime süresince derişimi fazlaca değişmez. Bu nedenle H_2O derişimi sabit olarak alınabilir. Yine eğer tepkimenin başlangıç anlarında hızı ölçülerek veriler elde ediliyor ise, ilk anlarda I_3^- ürün derişimi sıfır varsayılır. Bu iki değerlendirme göz önüne alınarak tepkime hızı,

$$r = -\frac{d\left[IO_3^-\right]}{dt} = k\,[IO_3^-]^{\alpha}\,[I^-]^{\beta}\,[H^+]^{\gamma} \qquad (2.17)$$

biçiminde basitleşir. Bağıntı (2.17)'de k tepkime hız sabitini, α, β ve γ sırasıyla tepkime hızının IO_3^- , I^- ve H^+ derişimlerine karşı duyarlılığını (bireysel dereceler) gösterir. Tepkimenin toplam derecesi veya kısaca tepkime derecesi n ise bireysel derecelerin toplamına eşit olur ($n = \alpha + \beta + \gamma$).

Deneyde derişim oranlarını değiştirme yönteminde yararlanılacaktır. Tepkime hız bağıntısında yer alan maddelerden birisin derişimi belli bir kat arttırılarak deney yinelenirse, (örneğin diğer madde derişimleri sabit tutularak IO_3^- derişimi iki katına çıkarılarak deneyin yinelenmesi) her iki durum için hızlar

$$r_1 = k\,[IO_3^-]^{\alpha}\,[I^-]^{\beta}\,[H^+]^{\gamma} \qquad r_2 = k\,[2\,IO_3^-]^{\alpha}\,[I^-]^{\beta}\,[H^+]^{\gamma} \qquad (2.18)$$

şeklinde yazılır. Bu hız bağıntıları oranlanırsa

$$r_2 / r_1 = 2^{\alpha} \qquad (2.19)$$

eşitliği elde edilir. Bağıntı (2.19)'in sol tarafı deneysel olarak belirlendiği için IO_3^- ' ün bireysel derecesi olan α kolayca hesaplanır.

Benzer şekilde I^- ve H^+ için de aynı denemeler gerçekleştirilerek diğer bireysel dereceler olan β ve γ bulunur.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Erlen, balon joje, pipet, mezür, kronometre, su banyosu

Kullanılan Kimyasallar

1) 0,75 M CH_3COOH
2) 0,22 M CH_3COONa
3) 0,1 M KIO_3
4) 0,2 M KI
5) Taze hazırlanmış % 0,2'lik nişasta çözeltisi(100 cm^3 sulu çözeltide 0.2 g nişasta içerir.)
6) H_3AsO_3 çözeltisi (0,03 M $NaAsO_2$ üzerine asetik asit ilavesiyle pH 5'e getirilerek hazırlanır.)
7) Tampon A : (500 cm^3 'lük bir balon joje içerisine 100 cm^3 0,75 M sodyum asetat, 100 cm^3 0,22M asetik asit ve 10 cm^3 % 0,2'lik nişasta çözeltisi konur ve destile su ile 500 cm^3'e tamamlanır.) ($[H^+] = \sim 10^{-5}$ M)
8) Tampon B : (250 cm^3 'lük bir balon joje içerisine 50 cm^3 0,75 M sodyum asetat, 100 cm^3 0,22M asetik asit ve 10 cm^3 % 0,2'lik nişasta çözeltisi konur ve destile su ile 250 cm^3'e tamamlanır.) ($[H^+] = \sim 2\times10^{-5}$ M)

Deneyin Yapılışı

Tepkimelerin başlangıç hızları deney ortamına ilave edilecek olan arsenik asitten yararlanılarak belirlenecektir. Tepkimede oluşan I_3^- arsenik asitle pH = 5 dolayında aşağıdaki bağıntıya göre tepkimeye girerek hemen I^-'ye dönüşür (tepkime koşullarında arsenik asit doğrudan IO_3^- ile tepkime vermez).

$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightarrow HAsO_4 + 3\,I^- + 4\,H^+ \qquad (2.20)$$

Tepkime ortamına ilave edilen arsenik asit tamamen harcanınca serbest I_3^- oluşmaya başlar ve bu serbest I_3^- nişasta ile mavi renkli bir kompleks verir. Dolayısıyla tepkime ortamında mavi rengin gözlenmesi tepkime ortamına başlangıçta ilave edilen arsenik asitin tamamen harcandığını gösterecektir. Bu sırada da kendi derişimine eşit reaktant harcayacaktır. Başlangıç tepkime hızı başlangıçta alınan arsenik asit derişiminin (mol /dm^3) mavi renk gözlenene kadar geçen süreye (s) bölünmesiyle mol / dm^3 s biriminden hesaplanır.

Çizelge 2.1'de her bir deney adımında kullanılması gerekli çözeltiler ve hacimleri verilmiştir. Tampon çözeltiler ve KIO_3 çözeltisi deneye başlamadan önce 5 dakika kadar 25°C'deki su banyosunda bekletilerek sıcaklık dengesi sağlanır.

Her bir deney adımında 250 cm^3'lük iki erlen kullanılır. Birisinin tabanının beyaza boyalı olması mavi rengin gözlenmesine yardım eder. Tabanı beyaza boyalı olan erlen içerisine KI dışındaki çözeltiler, diğer erlene ise yalnızca KI çözeltisi konur ve erlenler su banyosuna yerleştirilir. 5 dakika kadar beklendikten sonra her iki erlen banyodan alınır ve KI çözeltisi diğer erlene boşaltılır. Tam bu ilave sırasında kronometre çalıştırılır.

Karışımın bir kısmı yeniden boş KI erlenine alınır, çalkalanır ve tabanı beyaza boyalı erlene tekrar aktarılır. Hızlıca yapılması gereken bu işlemlerden sonra karışımın bulunduğu erlen yeniden su

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

banyosuna konarak rengi izlenir. İlk mavi renk oluşum belirtileri gözlendiği anda kronometre durdurulur.

Bu işlem adımları Çizelge 2.1'deki dört deney adımı için yinelenir ve mavi renk oluşumuna kadar geçen süreler belirlenir.

Çizelge 2.1 Her bir deney adımı için kullanılan çözeltiler ve hacimleri

		Alınacak miktar (cm^3)			
Çözelti	Pipet (cm^3)	I	II	III	IV
H_3AsO_3	5	5	5	5	5
KIO_3	5	5	10	5	5
Tampon A	20,25	75	70	60	-
Tampon B	20,2525	-	-	-	75
KI		15	15	30	15

Sonuçların Değerlendirilmesi

H^+ derişimi sodyum asetat ve asetik asit derişimleri kullanılarak

$$[H^+] = K \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COONa]} \frac{1}{\gamma_\pm^{\ 2}} \tag{2.21}$$

bağıntısı ile hesaplanır. Bağıntıdaki K değeri 1,753 $\times$ 10^{-5} mol / dm^3'dür ve ortalama iyonik aktiflik sabiti olan $\gamma_\pm$ ise

$$\log \gamma_\pm = -0.0509\ z^+ \left|z^-\right| \sqrt{I} \tag{2.22}$$

bağıntısı ile hesaplanır. Bütün deneylerde iyonik şiddet değeri (I) yaklaşık aynıdır ve 0,16 olarak alınabilir.

Başlangıçta kullanılan arsenik asit derişimleri ve her bir deneyin tamamlanması için geçen süreler kullanılarak tepkime hızları hesaplanır. Daha sonra bu hızlar ve yukarıdaki çizelgedeki uygun deney adımları verileri seçilerek eşitlik 2.19 yardımıyla bireysel dereceler (α, β, γ) hesaplanır. Tepkime hız bağıntısı ise bulunan bireysel dereceler kullanılarak 2.18 eşitliği ile verilir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

SORULAR

1) Kimyasal termodinamik ve kimyasal kinetik arasındaki fark nedir?

2) Tepkime konu, toplam dönüşüm hızı, birim hacimdeki dönüşüm hızı, tepkime hızı, molar dönüşüm hızı ve molar oluşum hızı kavramlarını açıklayınız.

3) Belli koşullarda $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ denklemine göre amonyağın elementlerinden oluşum hızı 0,10 mol dm^{-3} s^{-1} olarak ölçülmüştür. **a)** Tepkime hızını bulunuz. **b)** Azotun birim hacimdeki molar harcanma hızını bulunuz. **c)** Hidrojenin birim hacimdeki molar harcanma hızını bulunuz.

4) Hız yasası, tepkime hız sabiti, tepkine derecesi ve molekülarite kavramlarını açıklayınız.

5) Molekülarite ve derece arasındaki fark nedir?

6) Tepkime derecesi hangi yöntemlerle belirlenir? Açıklayınız.

7) Sıfırıncı, birinci, ikinci ve üçüncü dereceden basit tepkimelerin hız yasalarını yazarak, integrallenmiş hız yasalarını ve yarılanma sürelerini bulunuz.

8) Tepkime hızının sıcaklığa bağlılığını ve tepkime hızı kuramlarını açıklayınız.

9) Etilen oksidin birinci dereceden olan 378,5 °C'daki termal parçalanması için yarılanma süresi 363 dakika ve aktivasyon enerjisi 217 000 J mol^{-1} olarak verilmektedir. Etilen oksidin 450°C'da %75'inin parçalanması için geçen süreyi bulunuz.

10) Karmaşık tepkimelerin hız yasalarının belirlenmesinde hangi yöntemler kullanılır? Açıklayınız.

11) Tepkime hızına etki eden faktörleri açıklayınız.

12) Kataliz olgusun açıklayınız.

13) Otokataliz nedir?

14) Katalizör seçiciliği ve katalizör aktifliğini açıklayınız.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

3. KARIŞIMLAR

Deney No: 6 KISMİ MOLAR HACİMLER

Deneyin Amacı

Farklı konsantrasyonlardaki H_2O-H_2SO_4 karışımlarında kısmi molar hacimler ölçülerek çözeltilerin ideallikten ne ölçüde saptığının belirlenmesidir.

Sıvı yoğunluklarını belirlemek için pek çok yöntem bulunmaktadır ancak burada sadece piknometre yönteminden söz edilecektir. Bu yöntemde hacmi özenle belirlenmiş kaplara doldurulan sıvının kütlesi belirlenir. Bu yöntem için kullanılan kaplara **piknometre** denir. Piknometre yandaki şekilde görülmektedir. Bu tip piknometre ile hacim ancak 0,001 cm^3 duyarlıkta ölçülebilmektedir.

Piknometre ile yoğunluk belirlemek için önce piknometrenin hacmini belirlemek gerekir. Hacim belirlenmesinde karşılaştırma sıvısı olarak damıtık su kullanılır. Hacmi belirlenecek piknometre önce yıkanıp kurutulduktan sonra tartılır. Boş tartımı alınan piknometre ayarlama sıvısı ile (damıtık su) doldurulup kapiler tüp rodajlı ağıza yerleştirilir. Rodajlı ağızdan ve kılcal borunun ağzından taşan sıvılar özenle alındıktan sonra piknometre yine tartılır. Dolu ve boş piknometre tartımları arasındaki fark piknometrenin içerdiği suyun kütlesini verir. Bulunan suyun kütlesi suyun yoğunluğuna $(\rho_{H_2O} = 0{,}9982343\ gcm^{-3})$ bölünerek piknometrenin hacmi bulunur. Aynı işlemler su yerine deney sıvısı kullanılarak yapıldığında, piknometreyi dolduran sıvı kütlesi ve bu değerin piknometrenin hacmine bölünmesi ile de kullanılan sıvının yoğunluğu bulunur.

Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Piknometre, terazi

Kullanılan Kimyasallar

Çözeltiler hazırlanırken derişik sülfürik asit üzerine su değil de, su üzerine sürekli karıştırılarak derişik sülfürik asit azar azar eklenir. Aksi halde patlama olur! DİKKAT!

Eğer önceden hazırlanmamış ise, yoğunluğu 1,84 g/cm^3 olan % 98'lik H_2SO_4'den sırasıyla aşağıdaki stok çözeltiler hazırlanır.

% 20'lik H_2SO_4 çözeltisi (derişik sülfürik asitten 126 cm^3 alınarak saf su ile 1 L'ye tamamlanır)

% 40'lik H_2SO_4 çözeltisi (derişik sülfürik asitten 240 cm^3 alınarak saf su ile 1 L'ye tamamlanır)

% 60'lik H_2SO_4 çözeltisi (derişik sülfürik asitten 500 cm^3 alınarak saf su ile 1 L'ye tamamlanır)

% 80'lik H_2SO_4 çözeltisi (derişik sülfürik asitten 770 cm^3 alınarak saf su ile 1 L'ye tamamlanır)

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deneyin Yapılışı

Deneyde iki piknometre kullanılarak H_2O-H_2SO_4 sisteminin kısmi molar özellikleri belirlenir. İlk olarak piknometrelerin hacimlerinin belirlenmesi gerekir.

Piknometrelerin hacimleri belirlendikten sonra ise sırasıyla % 20, % 40, % 60, % 80'lik H_2SO_4 çözeltilerinin her biri için piknometre kullanılarak bulunan yoğunluklardan ortalama yoğunluk değerlerine geçilir.

Sonuçların Değerlendirilmesi

a) Deneyde bulunan ortalama yoğunlukların tersi olan özgül hacim (1/ρ=v) hesaplanır. v- H_2SO_4 grafiği çizilir. Kısmi molar hacimleri bulmak için % 50 derişiminden eğriye bir teğet çizilir. Teğetin H_2O ve H_2SO_4 eksenlerini kestiği noktalardan $\bar{v}_1$ ve $\bar{v}_2$ kısmi özgül hacimleri bulunur. M_1 suyun mol kütlesi M_2'de sülfürik asidin mol kütlesi ile çarpılarak su ve sülfürik asidin % 50 konsantrasyon için kısmi molar hacimleri $\bar{V}_1$ ve $\bar{V}_2$ bulunur.

b) Çözeltilerin molar hacmi V-x_2 grafiği ile kısmi molar hacmini belirlemek için ise daha önce kullanılan çözeltilerin mol kesirleri ve belirlenen yoğunluklardan yararlanılır.

Yüzdesi verilen bir H_2SO_4 çözeltisinde x_2 ile simgelenen sülfürik asidin mol kesri, ortalama molar kütlesi ve molar hacimleri sırasıyla

$$x_2 = \frac{m_2/M_2}{\frac{100-m_2}{M_1}+\frac{m_2}{M_2}} \tag{3.1}$$

$$< M > = x_1M_1 + x_2M_2 \tag{3.2}$$

$$V = \frac{<M>}{\rho} = \frac{(x_1M_1+x_2M_2)}{\rho} \tag{3.3}$$

eşitliklerinden bulunur.

Bulunan x_2 ve V değerleriyle V-x_2 grafiği çizilir. Kısmi molar hacimlerini bulmak için % 50 H_2SO_4'i karşılayan x_2 hesaplanır. Bu noktadan eğriye çizilen teğetin eksenleri kestiği noktalar doğrudan su ve sülfürik asidin % 50 konsantrasyonu için kısmi molar hacimlerini verir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

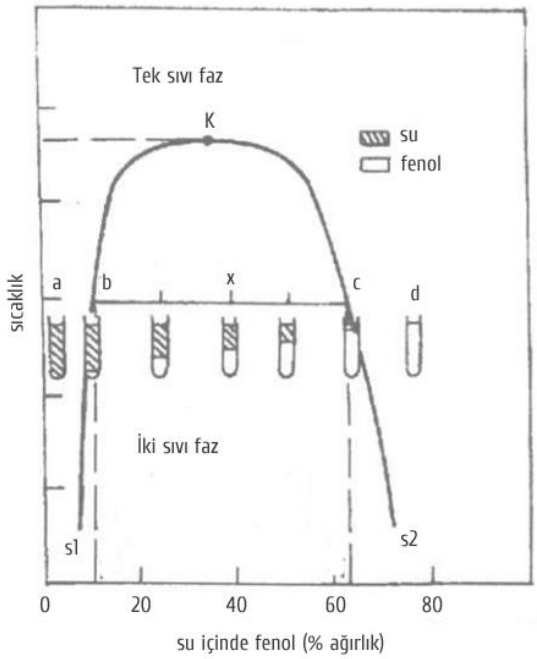
Deney No: 7 KISMEN KARIŞAN SIVILAR

Deneyin Amacı

Bu deneyin amacı, su - fenol gibi kısmen karışan sıvılarda üst kritik çözünme sıcaklığını belirlemektir.

Ayrı moleküller arasındaki itme kuvvetlerinin aynı moleküller arasındaki itme kuvvetlerine göre daha etkin olmasından dolayı Raoult Yasası'ndan büyük ölçüde artı sapma gösteren iki bileşenli homojen sıvı karışımlar sabit sıcaklıkta iki faza ayrılır.

Sabit sıcaklıkta şöyle yürütülen bir işlemi göz önüne alalım. Belli sıcaklıkta su içine az miktarda fenol eklenip karışım çalkalanırsa Şekil 3.1'de a noktası ile simgelenen fenolün sudaki seyreltik çözeltisi oluşur. Fenol eklemeye devam edilirse belli bir derişimden sonra bulanıklık gözlenir ve örneğin x ile simgelenen iki fazlı bir karışım ortaya çıkar. Bu fazlardan b su içinde doygun fenol çözeltisi, c ise fenol içinde doygun su çözeltisidir. Bu doygun çözeltilerin eğrileri sırasıyla s_1 ve s_2 ile gösterilmiştir. Yani her iki bileşen, birbirini karşılıklı çözerek iki ayrı faz halinde iki doygun çözelti oluşturur. Eklenen fenol arttırılırsa, belli bir derişimde yine bir faz gözlenir. Şekil 3.1'de b ve c noktaları iki fazlı sistemden bir fazlı sisteme geçişi, a ve d noktaları ise bir fazlı bölgeyi göstermektedir.



Şekil 3.1 Su(1)-Fenol(2) sisteminin sıcaklık-bileşim faz diyagramı

Heterojen bölgede yer alan sistemdeki fazların toplamı ve oranı için yazılan eşitliklerin ortak çözümünden **faz analizi**, her bir fazın kütlesi ya da molar miktarı ile bileşenlerin kütle ya da mol kesirlerinin çarpımı ile de **bileşen analizi** yapılır.

Eğrinin içinde heterojen sistem, dışında ise homojen sistem söz konusudur. Eğrinin maksimum noktasına karşılık gelen Şekil 3.1'deki K noktasına **üst kritik çözünme sıcaklığı** denir. Bu sıcaklığın üstünde su ve fenol her oranda homojen olarak karışabilmektedir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya ABD

Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Su banyosu amacıyla kullanılan büyük bir beher, deney tüpü, termometre, karıştırıcı, bek ve pipet

Kullanılan Kimyasallar

Yüzdesi 60, 50, 40, 30, 20 ve 10 olan sulu fenol çözeltileri

Çeşitli yüzdelerde fenol çözeltisi hazırlamak için gerekli su miktarı kolaylıkla hesaplanabilir. Örneğin % 60'lık fenol çözeltisi hazırlamak için m_2=3 alınır. Bu kütlede fenol içeren % 60'lık fenol karışımının kütlesi m=(100x3)/60=5 g, gerekli suyun kütlesi ise $m_1=m-m_2=5-3=2$ g olarak bulunur. Buradan $x_2=m_2/(m_1+m_2)=m_2/m$ bağıntısıyla fenolün kütle kesrine geçilir.

Diğer yüzdeler için (% 50, 40, 30, 20, 10) gerekli su miktarı da benzer yoldan hesaplanır.

Deneyin Yapılışı

Deney tüpü içine, fenol ve istenilen bileşimde su(1) – fenol(2) karışımı hazırlamak için gerekli su konur. Uygun sıcaklıktaki su banyosuna daldırılarak karışım homojen hale getirilir. Berraklaştığı bu sıcaklık okunur. Daha sonra tüp banyodan çıkarılarak bulanmaya başladığı sıcaklık okunur. Bu iki sıcaklık tamamıyla özdeş olmayıp 1°C-2°C'lik fark olabilir. Deney, kütle yüzdesi 60, 50, 40, 30, 20 ve 10 olan sulu fenol çözeltileri için tekrarlanır.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Deney sonunda elde edilen berraklık ve bulanıklık sıcaklıklarının ortalaması alınarak, kütle kesrine karşı grafiğe geçirilir. Elde edilen çözünürlük eğrisinden su(1)-fenol(2) karışımı için üst kritik çözünme sıcaklığı belirlenir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 8 SU BUHARI İLE DAMITMA

Deneyin Amacı

Bu çalışmanın amacı, kendi kaynama sıcaklığına ulaşamadan bozunan bazı organik maddelerin saflaştırılmasında kullanılan su buharı damıtması ile su ile hiç karışmayan bir organik maddenin molar kütlesininin belirlenmesidir.

Birbiri ile hiç karışmayan yani birbiri içinde çok az da olsa hiç çözünmeyen iki sıvı yoktur. Örneğin H_2O-Hg veya H_2O-CS_2 gibi ancak birbiri içinde çok az çözünen sıvılar vardır. Böyle bir sistemin belli bir sıcaklıktaki toplam buhar basıncı, saf haldeki bileşenlerin o sıcaklıktaki buhar basınçları toplamına eşittir. Su ve su ile karışmayan bir organik sıvıdan oluşan iki fazlı bir sistem içinden su buharı geçirilerek yapılan işleme **su buharı ile damıtma** denir.

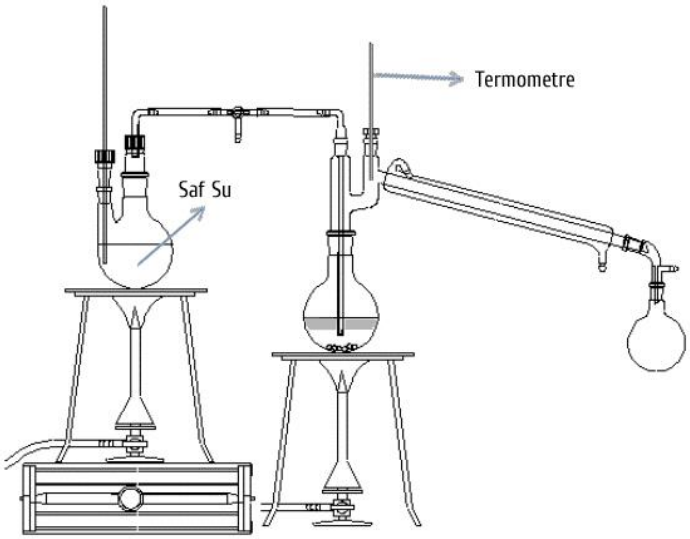
Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

500 cm^3 'lük balon (2 adet), 100 cm^3 'lük kapaklı şişe (3 adet), düz soğutucu, ayırma hunisi, termometre, terazi ve barometre.

Kullanılan Kimyasallar

Su ve organik sıvı

Deneyin Yapılışı



Su buharı damıtması şekilde görülen düzenek yardımı ile yapılır. İçine kaynama taşı konulmuş birinci 500 cm3 'lik balonun yarısına kadar su, ikinci 500 cm^3'lük balona ise 50 cm^3 su ve 150 cm^3 su ile karışmayan organik sıvı konur ve şekilde gösterildiği gibi birinci balon ile birleştirilir.

Termometre ikinci balonun soğutucuya bağlanan çıkışının tam ağzına gelecek şekilde yerleştirilir.

Damıtılan kısmın konacağı 3 adet şişe yıkanıp kurutulduktan sonra tartılır (m_1).

Soğutucuya ters akım kuralına göre su verilir.

Tüm hazırlıklar bittikten sonra her iki balon da ısıtılmaya başlanır. Kaynama başladıktan sonra ikinci balonun altındaki bunsen beki çekilir ve buharlaşma yalnızca birinci balondan gelen su buharı ile yapılır.

İkinci balondan soğutucuya gelen su ve organik madde buharının karışımı yoğunlaşarak tartımı alınmış şişeye doldurulur.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Bölümü Fizikokimya ABD

Damlama sırasında 15-20 saniyede bir, termometreden sürekli sıcaklıklar okunur. Okunan sıcaklıkların aritmetik ortalaması şişeye dolan destilatın, T geçiş sıcaklığı olarak alınır.

Yarıdan fazlası dolduğunda birinci şişe alınıp ağzı kapatılarak tartılır (m_2).

Damıtma süresince diğer şişelerde benzer şekilde yarıdan biraz fazlasına kadar doldurulur ve tartılır. Bu doldurmalar sırasında değişen sıcaklıklar belli aralıklarla sürekli olarak ölçülerek geçiş sıcaklıkları belirlenir.

Destilat miktarları (m_2-m_1)=m bağıntısından bulunur.

Tartımı alınmış destilatlar bir ayırma hunisine boşaltılıp, alttaki su fazı yine eski şişesine, organik madde fazı ise atıkların toplandığı kaba alınır. Böylece her iki faz birbirinden ayrılmış olur.

İçinde yalnızca su fazı bulunan şişeler tartılarak m_3 kütleleri ve bu değerden m_1 değerleri çıkarılarak su fazlarının m_s kütleleri bulunur.

Organik fazların kütleleri ise m_o=(m-m_s) eşitliğinden bulunur.

Geçiş sıcaklığındaki suyun buhar basıncı p_s^0 tablodan okunur.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Kaynama basıncı p barometreden okunarak, Dalton yasası olarak bilinen

$$p = p_o^0 + p_s^0 \tag{3.4}$$

eşitliğinden organik maddenin p_o^0 buhar basıncı hesaplanır.

Bulunan değerler

$$M_o = M_s \frac{m_o}{m_s} \frac{p_s^0}{p_o^0} \tag{3.5}$$

eşitliğinde yerine konularak, üç ayrı şişe için hesaplama yapılır ve hesaplamaların ortalaması alınarak organik maddenin mol kütlesi bulunur.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 9 EBÜLİYOSKOPİ

Deneyin Amacı

Bu deneyin amacı çözeltilerin kaynama noktasının yükselmesinden yararlanılarak çözünen maddenin mol kütlesinin belirlenmesidir.

Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Çözelti kabı, balon, ısıtıcı, temometre ve terazi

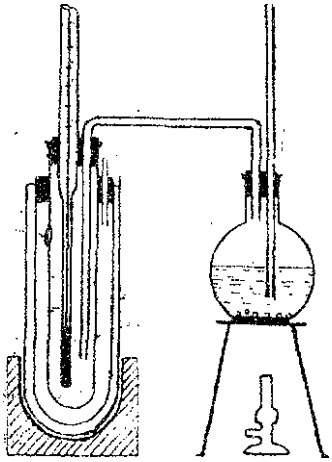
Kullanılan Kimyasallar

Üre, su ve molar kütşesi belirlenecek madde

Deneyin Yapılışı

Deney için gerekli düzenek Şekil 3.2'de görüldüğü gibi ısıtıcı kaynak, çözelti kabı ve termometreden oluşmaktadır. Duyarlıklı sıcaklık belirlemeleri gerektiğinden 1/10 bölmeli termometre veya Beckmann termometresi kullanılır. Deneye başlamadan önce çözelti kabı yıkanır, kurutulur, tartılır (m_{dara}) ve kaba yarıdan az olmak üzere saf su konur. Şekil 3.2'de görülen düzenek kurulur ve balonun altındaki bek yakılarak çözelti kabı içindeki suya, su buharı gönderilir. Termometre en yüksek sıcaklığa çıktıktan sonra en az üç dakika içinde her 15 saniyede bir suyun kaynama sıcaklıkları okunur ve kaydedilir. Ortalama değer suyun kaynama sıcaklığı olarak alınır (T_0).

Ebüliyoskopi sabitini bulmak için önce molar kütlesi bilinen bir maddeden (örneğin üre), ikişer gramlık üç tartım alınır. Çözelti kabındaki su (yaklaşık 25 cm^3) içinde ilk 2 g üre çözülür ve yukarıda yapıldığı gibi buhar gönderilerek gene üç dakika içinde 15 saniyede bir alınan okumaların ortalaması ile çözeltinin kaynama sıcaklığı bulunur (T). Bundan sonra çözelti kabı üst kısımdan ayrılır, musluk suyu ile bir süre dıştan soğutulduktan sonra dışı kurulanır ve tartılır (m_{top}). Bu çözeltinin üzerine ardarda iki kez 2 gram üre eklenerek sırayla 2, 4 ve 8 gram üre içeren çözeltilerin kaynama sıcaklığı yükselmeleri yukarıdaki gibi bulunur. Molar kütlesi bilinmeyen örnek içinde, üre ile yapılan deneyler aynen tekrarlanır.



Şekil 3.2 Ebüliyoskopi düzeneği ve Beckmann termometresi

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Sonuçların Değerlendirilmesi

Önce çözücünün K_k sabitinin bulunması gerekir. Üre ile yapılan üç deney ile bu sabitin ortalama değeri belirlenebilir. Üre çözeltilerinin molaliteleri,

$$m = 1000m_2/M_2m_1 \qquad (3.6)$$

eşitliğinden $m_1 = m_{su}$, $m_2 = m_{üre}$ = 2,4 ve 6 g, $M_2 = M_{üre}$ = 60 $gmol^{-1}$ ve $m_{su} = m_{top} - (m_{dara} + m_{üre})$ alınarak bulunur. Buna göre üç deney için üç molalite değeri bulunur. Diğer yandan $\Delta T_k = K_k.m$ bağıntısında, her deney için = $(T-T_o)$ değeri ve m değerleri yerine konularak, K_k değerleri ve bunların ortalaması hesaplanır.

Diğer taraftan, K_k sabiti, molaliteye karşı sıcaklık farkı grafiğinden elde edilen ve orjinden geçen doğrunun eğiminden de bulunur ($\Delta T_k/m = K_k$)

Bilinmeyen örnek için yapılan deneylerden bulunan sonuçlar 3.6 eşitliğinde yerine yazılarak M_x molar kütlesi hesaplanır. Üç deneyden bulunan molar kütlelerin aritmetik ortalaması ise en doğru molar kütle olarak alınır.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 10 AMONYUM OKZALATIN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜ

Deneyin Amacı

Bu deneyin amacı amonyum okzalatın sudaki çözünürlüğünün sıcaklıkla değişimi incelenerek çözünme entalpisinin belirlenmesidir.

Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Landolt pipeti, tüp, baget, pamuk, su-buz banyosu, terazi, erlen, büret, ısıtıcı, puar, termometre, beher.

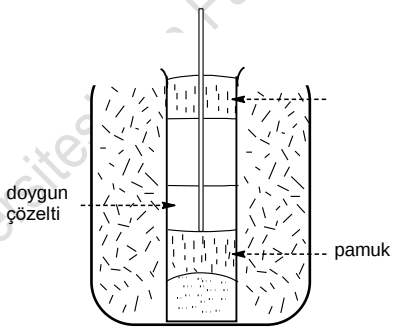
Kullanılan Kimyasallar

Amonyum okzalat, potasyum permanganat (N/10), sülfürik asit (N/10).

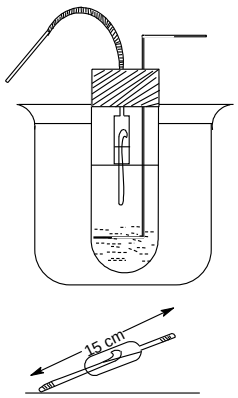
Deneyin Yapılışı

Bu deneyde amonyum okzalatın farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü belirlenecektir.

0ºC'daki çözünürlük: Küçük bir havanda yaklaşık 3 g $(NH_4)_2C_2O_4$ kısım kısım 25-30 cm^3 su eklenerek ezilir. Çözünmeyen bir miktar tuz geride kalmalıdır. Oda sıcaklığındaki bu doygun çözelti havandan bir tüp içine aktarılır. Bu tüp bir su- buz banyosuna daldırılarak 30 dakika beklenir. Bu arada tüp sık sık karıştırılır ve çözeltinin sıcaklığı ölçülür. Bu çözeltiden darası m_1 olan Landolt pipeti ile örnek alınır ve dışı kurutulduktan sonra tartılarak m_2 kütlesi bulunur. Alınan çözeltinin kütlesine $m=m_2-m_1$ eşitliğinden geçilir. Landolt pipetindeki çözelti bir erlene konur ve üzerine 5-10 cm^3 seyreltik H_2SO_4 eklenerek ısıtılıp N/10 $KMnO_4$ ile hafif pembe renk görülünceye kadar titre edilir. Harcanan $KMnO_4$ hacmi v_y belirlenir.



Şekil 3.3 Soğuktaki deney düzeneği



Şekil 3.4 Sıcaktaki deney düzeneği

100 ºC'daki çözünürlük: Bir tüp içine 11 g ince dövülmüş amonyum okzalat ve 25 cm^3 su konur. Tüpün içine bir termometre yerleştirilir. Bu tüp içinde sıcak su bulunan bir behere mümkün olduğu kadar daldırılır. Su banyosu kaynama sıcaklığına dek ısıtılırken, tüpteki çözelti iyice karıştırılır (Şekil 3.3). Sıcaklık yükseldikten sonra çözelti en az 10 dakika karıştırılır ve çözeltinin sıcaklığı ölçülür. Bu çözeltiden darası m_1 olan Landolt pipeti ile örnek alınır ve pipet dıştan musluk suyu ile soğutulur. Soğutulan pipetteki çözelti katılaşır. Pipet tekrar tartılır (m_2). Aradaki fark çözelti miktarını verir. Sonra

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

pipet, bir tüp içinde bulunan yaklaşık 40 cm^3 sıcak seyreltik H_2SO_4 çözeltisine üst borusu aşağıya doğru olmak üzere daldırılır ve pipet aşağı yukarı hareket ettirilerek tuzun çözünmesi sağlanır. Bu sıvı 250 cm^3 'lük bir balon jojeye aktarılır ve tüp damıtık su ile yıkanarak yıkama sularının hepsi balona dökülür ve balon 250 cm^3 'e tamamlanır. Bir pipetle bu çözeltiden v_i= 25 cm^3 bir erlene alınıp üzerine eşit hacimde seyreltik H_2SO_4 eklenilerek ısıtılıp N/10 $KMnO_4$ ile titre edilir. Harcanan $KMnO_4$'ın hacmi v_y belirlenir.

Aynı işlemler 25 °C, 50 °C ve 75 °C için yinelenir.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Çözünürlüğü belirlemek üzere yapılan titrasyon denklemi

$$2MnO_4^- (aq) + 5\ C_2O_4^{-2} (aq) + 16\ H^+(aq) \longrightarrow 2Mn^{+2}(aq) + 10\ CO_2(g) + 8\ H_2O\ (s)$$

olup, burada, yükseltgen işlevindeki permanganat y ile, indirgen işlevindeki okzalat ise i ile simgelenmiştir. Eşdeğerlik kuralından yola çıkılarak alınan örnek içindeki amonyum okzalatın kütlesi ve mol kesri aşağıdaki bağıntılardan bulunur.

$$n'_i = n'_y\ , \qquad viNi = v_y N_y\ , \quad Ni = \frac{v_y N_y}{v_i} = \frac{m_i 1000}{E_i\, v_i} = \frac{m_i 1000}{(M_i / z_i) v_i}$$

$$mi = E_i N_y v_y / 1000 = [(124/2)x0{,}1/1000]v_y = 6{,}2x10^{-3} v_y$$

$$x_i = (m_i / M_i) \sum m_i / M_i$$

Burada, indirgen ($C_2O_4^{-2}$) ve yükseltgen (MnO_4^-) için eşmolar miktarlar sırayla n'_i ve n'_y, eşmolariteler (normaliteler) N_i ve N_y, hacimler ise v_i ve v_y ile simgelenmiştir.

Yukarıdaki eşitliklere göre hesaplanan çözünürlüklerin ln x değerleri 1/T'ye karşı grafiğe alınarak istenilen sıcaklıktaki çözünürlük grafikten okunur ve doğrunun eğiminden diferansiyel çözünme entalpisine geçilir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya ABD

SORULAR

1) Kapasite ve şiddet özellikleri nedir, örnekler vererek açıklayınız.

2) Üçlü nokta, kritik nokta, buhar, doygun buhar, kızgın buhar ve gaz terimlerini açıklayarak suyun p-T faz diyagramı üzerinde gösteriniz.

3) Kaynama ve buharlaşma olaylarını tartışınız.

4) 18°C'daki yoğunluğu 1,3240 gcm^{-3} olarak ölçülmüştür. Çözünenin kütle kesrini, mol kesrini, molalitesini, molaritesini ve normalitesini bulunuz.

5) Kısmi molar özellik kavramını ve kısmi molar özelliklerin belirlenmesinin amacını açıklayınız.

6) Gibbs-Duhem eşitliğini açıklayarak türetiniz ve iki bileşenli bir sistem için Gibbs-Duhem eşitliğini yazınız.

7) Kısmi molar özellikler kaç yolla belirlenebilir, açıklayınız.

8) H_2O-H_2SO_4 karışımında suyun kısmi molar hacminin sıfır ya da eksi işaretli bulunmasını nasıl açıklarsınız?

9) Damıtma nedir ve nasıl yapılır?

10) Henry, Raoult ve Dalton yasalarını sözel ve matematiksel olarak tanımlayınız.

11) Raoult ve Dalton yasalarından yararlanarak (XX) eşitliğini türetiniz.

12) Azeotropik karışımın tanımını yaparak azeotropik karışımların nasıl ayrılabileceğini açıklayınız?

13) Kısmen karışan iki sıvının çözünürlük eğrisini açıklayınız. Heterojen bölgede yan yana ve üst üste iki noktada benzerlik ve farklılıklar nelerdir?

14) Kısmen karışan sıvılar için çizilen t-x faz diyagramındaki heterojen bölgede yer alan bir karışımın faz ve bileşen analizi nasıl yapılır?

15) 20°C'da 50 g fenol, 50 g su ile karıştırıldığında iki faz oluşmaktadır. Fazlardan biri kütlece % 8 fenol, diğeri ise % 72 fenol içermektedir. Her bir fazın kütlesi ve bu fazlarda bulunan bileşenlerin kütlelerini bulunuz.

16) Kısmen karışan sıvılar için sabit sıcaklıktaki p-x diyagramlarını çiziniz.

17) Çözünürlük kavramı ile çözünürlüğe etki eden faktörleri açıklayınız. Çözünürlük hangi birimlerle verilir?

18) Katıların çözünürlüğünü yükselten her etken gazların çözünürlüğünü de yükseltir mi?

19) Katıların ve gazların sıvılardaki çözünürlüğü sıcaklıkla nasıl değişir?

20) Çökme ve çözünme hızlarından faydalanılarak çözünme entalpisi nasıl bulunur?

21) Grafiksel olarak çözünme entalpisi nasıl bulunur?

22) İdeal çözünürlük yasasını çıkararak açıklayınız.

23) Ebüliyoskopi ve kriyoskopi yöntemlerini açıklayınız.

24) Ebüliyoskopi sabiti çözünen maddenin cinsine bağlı mıdır? Neden?

25) Fazlararası termodinamik denge koşulundan yola çıkarak $\Delta T_k = K_k\, m$ bağıntısını türetiniz.

26) Çözeltinin buhar basıncının çözücünün buhar basıncından düşük olmasının neden olduğu olayları açıklayınız.

27) Çözeltinin sayısal özeliklerini açıklayınız.

28) van't Hoff faktörü nedir ve nasıl belirlenir?

29) Diğer molar kütle belirleme yöntemleri nelerdir?

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

30) Şekil 3.2'deki balondan gönderilen buhar nasıl oluyor da çözeltiyi kendi sıcaklığından daha üstüne ısıtabiliyor?

31) Beckmann termometresi ile donma noktası düşmesi ve kaynama sıcaklığı yükselmesi nasıl ölçülür? Bu termometrenin diğer termometrelerden farkı nedir?

32) Ozmoz olayı ve ozmotik basıncı tanımlayınız. Ters ozmoz ne demektir?

33) Suyun 1 atm basınçtaki erime ve buharlaşma entalplleri sırayla 322,7 Jg^{-1} ve 2253 Jg^{-1}, 20°C 'daki buhar basıncı ise 17,363 mmHg olarak verilmektedir. Sakkarozun 68,4 g'ı 100 g suda çözülerek hazırlanan çözeltinin 20°C 'daki yoğunluğu 1,024 gcm^{-3} 'dür. a) Çözeltideki bileşenlerin mol kesirleri ile çözeltinin molalite ve molaritesini bulunuz, b) Çözeltinin buhar basıncını ve saf çözücüye göre buhar basıncı düşmesini bulunuz, c) Suyun kriyoskopi sabiti ve donma sıcaklığı düşmesini bulunuz, d) Suyun ebüliyoskopi sabiti ve kaynama sıcaklığı yükselmesini bulunuz, e) Çözeltinin ozmotik basıncını en doğru ve yaklaşık olarak bulunuz.

34) 33. sorudaki verilenlerden yararlanarak 9,00 g ürenin 100 g suda çözünmesiyle hazırlanan çözeltinin 20°C 'daki buhar basıncı düşmesi ve ozmotik basıncı yanında donma sıcaklığı düşmesi ile kaynama sıcaklığı yükselmesini bulunuz.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

4. MADDENİN HALLERİ

Deney No:11 VİSKOZLUK ÖLÇÜMÜ

Deneyin Amacı

Sıvıların viskozluğunun sıcaklıkla değişimini izleyerek viskozluk enerjisinin belirlenmesi bu deneyin amacıdır.

Kullanılan Cihazlar

Su banyosu, Ostwald viskozimetresi, ısıtıcı, termometre, kronometre.

Kullanılan Kimyasallar

Aseton, etil alkol.

Deneyin Yapılışı

Ostwald viskozimetresinin alt haznesi önce viskozluğu bilinen su ile doldurulur. Belli sıcaklığa ayarlanmış termostat içinde belli bir süre tutularak sabit sıcaklığa getirilen viskozimetre içindeki suyun pipet ile sıvı çekme yöntemi uygulanarak viskozimetrenin belli hacimdeki üst haznesine dolması sağlanır. Daha sonra akmaya bırakılarak akma süresi t_1 kronometre ile belirlenir. Aynı deney, viskozluğu bilinmeyen sıvı ile yinelenir. Her iki sıvının akma süreleri benzer yoldan 30 ^oC, 40 ^oC, 50 ^oC ve 75 ^oC 'de belirlenir.

Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deney verileri ilgili eşitlikler kullanılarak farklı sıcaklıklardaki η_2 viskoziteleri hesaplanır. Daha sonra η-T grafiği ve ilgili eşitliğin logaritması alınarak bulunan denklem uyarınca $\ln\eta$-1/T grafiği çizilir. Bir doğru olan bu grafiğin eğiminden E_v viskozluk enerjisine geçilir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No:12 YÜZEY GERİLİMİ

Deneyin Amacı

Bazı alkol çözeltilerinin yüzey geriliminin derişime bağlı olarak değişiminin incelenmesi, bu deneyin amacı olarak öngörülmüştür.

Kullanılan Cihazlar

Stalogmometre, beher.

Kullanılan Kimyasallar

1. Yüzey gerilimi bilinen sıvı olarak damıtık su
2. 0,2 M ; 0,1 M ve 0,05 M izopropil alkol çözeltileri
3. 0,2 M ; 0,1 M ve 0,05 M butil alkol çözeltileri

Deneyin Yapılışı

Her sıvı ile deneye başlarken, önce sıvının bir damlasının kaç bölmelik kapiler uzunluğuna karşılık geldiği bulunur. Bir damlaya karşılık gelen bölme sayısı s olsun. Sonra, saptanan v hacmindeki sıvının kaç damla olduğu sayılır. Son damlanın ayrılması sırasında v hacminin alt sınırı ile v hacminin sonlandığı nokta arasındaki fark Δs'ten Δs/s damla kesri, gözlenen damla sayısından çıkarılarak veya toplanarak gerçek damla sayısı bulunur.

Önce su, sonra çözeltide aynı deneyler yapılarak v hacmine karşılık gelen damla sayısı bulunur. Suyun yüzey gerilimi 25°C civarında yaklaşık olarak σ = 72,8 dyn cm^{-1} alınarak diğer çözeltilerin yüzey gerilimleri hesaplanır. Yüzey gerilimi Eötvös bağıntısı uyarınca sıcaklığa bağlı olduğundan ölçmeler sırasında sıcaklık 25°C da sabit tutulmalıdır.

Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Hesaplamalardan sonra bulunan yüzey gerilimlerinin alkol derişimleri ile değişimi aynı grafik kağıdına çizilir. Yüzey geriliminin alkol derişimi ile düştüğü görülür. Suda çözündüğü zaman bu şekilde suyun yüzey gerilimini düşüren maddelere **yüzey aktif** veya **kapiler aktif** maddeler denir. Suda çözünen maddelerin yüzeydeki derişimleri, içteki derişimlerinden fazla olduğundan yüzey gerilimi düşer.

Deney sırasında ölçümler ve hesaplamalar aşağıdaki tabloya göre yapılacaktır.

Deney No	s	n	Δs	n± Δs/s	σ	Δn
1						
2						

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No:13 BUHAR BASINCININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

Deneyin Amacı

Bir sıvının buhar basıncının ölçümü yanında bu buhar basıncının sıcaklığa bağlılığı ve buharlaşma entalpisinin belirlenmesi bu deneyin amacıdır.

Kullanılan Cihazlar

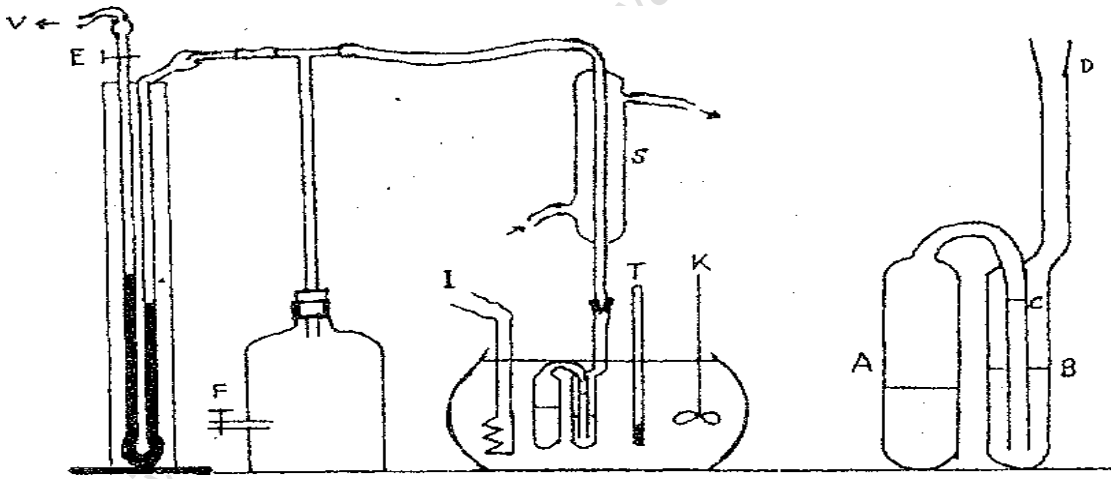
İzoteniskop, manometre, geri soğutucu, ısıtıcı, su banyosu, numune tüpü.

Kullanılan Kimyasallar

Oda sıcaklığında hissedilir bir buhar basıncı gösteren kaynama noktası düşük izopropil alkol, aseton ve asetik asit gibi sıvılar.

Deneyin Yapılışı

Statik metotlardan olan izoteniskop yardımıyla kullanılan sıvıların değişik sıcaklıklarda buhar basınçları ölçülerek buharlaşma entalpisi hesaplanabilir. Deneyde kullanılan düzenek Şekil 4.1'de gösterilmiştir.



Şekil 4.1 İzoteniskop

A ve B tüpleri yarısına kadar incelenecek sıvı ile doldurulup su banyosu içine yerleştirilir. D ağzı soğutucuya bağlanır. F iki yollu musluğu havaya açık iken E musluğundan vakum yapılarak manometre içindeki cıva E musluğunun hemen üzerine çekilip musluk kapatılır ve deney sonuna kadar açılmaz.

Manometre deneye hazırlandıktan sonra pompa çalıştırılarak iki yollu F musluğu yardımıyla sisteme vakum yapılır. Cıva seviyesi sabit kaldıktan sonra bir süre daha vakuma devam edilerek A tüpü içindeki havanın uzaklaşması sağlanır. F musluğu kapatıldıktan sonra vakum pompası da kapatılır.

Ankara Üniversitesi Fizikokimya Bölümü Fizikokimya ABD

Manometredeki cıva seviyelerinin sabit olup olmadığı gözlenir. Cıva seviyeleri sabit değilse sistemde kaçak vardır ve sistemin kapatılması gerekir. Kaçağın olmadığı tespit edildikten sonra karıştırıcı çalıştırılıp banyo sıcaklığı okunur. F musluğu yavaşça havaya açılarak sıvı C seviyesine çıkana kadar sisteme hava verilir. B ve C seviyeleri eşitlendiği anda manometredeki cıva seviyeleri farkı deney sıvısının tespit edilen banyo sıcaklığındaki buhar basıncını verir. Bu ilk okumadan sonra ısıtıcı ve karıştırıcı birlikte devreye sokularak F musluğu ile sisteme yeniden hava verilir. B ve C seviyeleri eşitlenerek buhar basınçları manometreden banyo sıcaklığı ise termometreden okunur. B ve C seviyeleri eşitlenirken dikkat edilecek en önemli nokta F musluğunun açılarak sisteme havanın dikkatlice verilmesidir. Aksi halde A tüpüne hava kaçar ve manometreden okunan değer buhar basıncına eşit olmaz. Ayrıca, A tüpüne hava kaçmasını önlemek içinde tüpteki sıvının kaynamasına imkân verilmemelidir. Bunun için B sıvı düzeyi yükseldikçe F musluğu yardımıyla sisteme hava verilmelidir.

Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Deney sonuçları p-T ve ln p-1/T grafikleri çizilerek değerlendirilir. Denkleme uyan ikinci grafiğin eğiminden ΔH_{sb} bulunur. Aynı buharlaşma entalpisi ilgili eşitliklerdende bulunabilir. Daha sonra Trouton kuralından ΔS_{sb} buharlaşma entropisine geçilir.

SORULAR

1) Viskozluk ve akıcılık kavramlarını açıklayınız. Sıvılar nasıl akarlar? Açıklayınız.
2) Viskozluk katsayısını ve biriminin ne olduğunu açıklayınız.
3) Dinamik ve kinematik viskozite kavramlarını açıklayınız.
4) Laminer ve türbülent akımları açıklayınız. Reynolds sayısını tanımlayarak ne işe yaradığını anlatınız.
5) Viskozluk ölçme yöntemlerini anlatınız.
6) Akışkan, bastırılabilen akışkan ve bastırılamayan akışkan ne demektir? Açıklayınız.
7) Süper akışkan ne demektir? Hangi madde hangi koşullarda süper akışkan özelliği gösterir?
8) Gazların ve sıvıların viskozluğu sıcaklıkla nasıl değişir? Sıvıların viskozluk enerjisi nasıl bulunur?
9) Sıvıların viskozitesi nelere bağlıdır?
10) Reoloji nedir?
11) Newtonien ve Newtonien olmayan akış nedir?
12) Yüzey gerilimi başka hangi yöntemlerle belirlenir?
13) Yüzey gerilimi sıcaklıkla nasıl değişir?
14) Parakor nedir? Nerede ve nasıl kullanılır?
15) Deney sonuçlarından yararlanarak çizdiğiniz grafiği tartışınız.
16) Maksimum kabarcık basıncı deneyi ile yüzey gerilimi nasıl belirlenir?
17) Yüzeyin büyümesi ya da küçülmesi sırasında yüzey serbest entalpisi nasıl değişir?
18) Elektriksel çift tabaka hakkında bildikleriniz nelerdir?

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

19) Aynı stalagmometreden 20°C 'da akan su ve bir başka sıvı damlalarının sayısı sırayla 30 ve 60'dır. Suyun deney sıcaklığındaki yüzey gerilimi 72,8 dyn cm^{-1} olduğuna göre, diğer sıvının aynı sıcaklıktaki yüzey gerilimini bulunuz.

20) Molar yüzey enerjisinin sıcaklığa bağlılığını veren eşitliğini türetiniz.

21) Yoğunlukları bir birine yakın olan sıvıların damla sayılarının yüzey gerilimine bağlılığını açıklayınız.

22) Buhar basıncı, buhar, gaz, kritik nokta ve üçlü nokta kavramlarını açıklayınız.

23) Kimyasal potansiyel nedir? Hangi termodinamik nicelik ile gösterilir?

24) Trouton kuralı nedir? Moleküller arasındaki etkileşim üzerindeki etkisi nasıldır?

25) Gazlar için p-T ve p - V grafiklerini çiziniz.

26) $(\partial \Delta G / \partial \Delta T)_P = \Delta S$ ve $(\partial \Delta G / \partial \Delta p)_T = \Delta V$ eşitliklerini çıkarınız.

27) $[\partial(\Delta G / T) / \partial T]_P = -\Delta H / T^2$ eşitliğini çıkarınız.

28) Suyun p - T diyagramında sıvı eğrisinin negatif olmasını nasıl açıklarsınız.

29) Termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarının matematiksel tanımlarından yola çıkarak Maxwell denklemlerini çıkarınız.

30) Buhar basıncı belirlenmesinde kullanılan diğer yöntemler nelerdir?

31) Fazlararası denge koşullarını açıklayınız.

32) Clapeyron ve Clasius-Clapeyron denklemlerini türetiniz.

33) Buharlaşma entalpisinin sıcaklığa bağlılığını açıklayınız.

34) Erime ve süblimleşme koşullarını açıklayınız.

35) Saf bir maddenin 1 'den fazla üçlü noktası olabilir mi? Açıklayınız.

36) Helyumun faz diyagramını çizerek süper akışkan bölgesini belirtiniz.

37) Sıvı benzenin buhar basıncının sıcaklıkla değişimi $\ln(p/Nm^{-2}) = -3883/T + 22,516$ olarak verilmektedir. Molar buharlaşma entropisini, normal kaynama sıcaklığını ve bu sıcaklıktaki buharlaşma entropisini bulunuz. Buharlaşma entropisi ve entalpisini Trouton kuralından bulacağınız sonuçlarla kıyaslayınız.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

5. ELEKTROKİMYA

Deney No: 14 POTANSİYOMETRİK TİTRASYON ve KİNHİDRON ELEKTROT İLE pH BELİRLENMESİ

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

POTANSİYOMETRİK TİTRASYON

Deneyin Amacı

Bu deneyde amaç bir referans elektrot ve bir indikatör elektrottan oluşan galvanik hücrenin elektromotor kuvvetini (EMK) ölçerek hücredeki tepkimenin sonucunu belirlemektir.

Potansiyometrik titrasyon, reaktifin her ilavesinden sonra potansiyelin ölçülmesi üzerine kurulmuştur. Titrasyonu yapılacak çözelti bir tuz köprüsü yardımı ile referans elektroda bağlanır. Çözeltiye indikatör elektrot daldırılır ve çözeltinin EMK'sı ölçülür. İşlem sırasında referans elektrodunun potansiyeli sabit kaldığından görülen EMK değişimi yalnız reaktifin eklenmesi ile değişen indikatör elektrodunun potansiyelinin değişmesinden ileri gelmektedir.

Potansyometrik titrasyon yöntemi, renkli, renksiz, bulanık her tip çözeltiye uygulanabilir.

Bu deneyde, reaktifin her ilavesinden sonra çözeltide bir redoks tepkimesi olmaktadır. Bu redoks olayı dönüm noktasına kadar devam etmektedir. Bu noktadan itibaren ortamda yükseltgenecek iyon kalmadığından redoks olayı sona ermektedir.

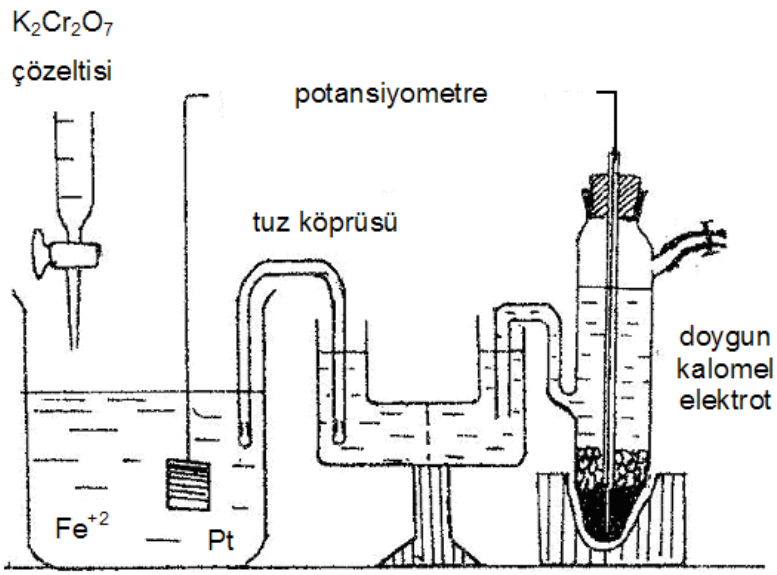
Titrasyon sırasında tepkimenin tamamlanabilmesi için çözelti sürekli karıştırılmalıdır. Dönüm noktasına yaklaşıldıkça eklenen reaktif miktarı azaltılarak dönüm noktasının sağlıklı bulunması sağlanmalıdır. Dönüm noktası EMK'nın ani artışı ile belirlenir.

Kullanılan Cihazlar

Potansiyometre, referans elektrot, indikatör elektrot, tuz köprüsü, beher, büret

Kullanılan Kimyasallar

1) 0,1 N demir (II) amonyum sülfatın $\{(NH_4)_2[Fe(SO_4)_2].6H_2O\}$ H_2SO_4'deki çözeltisi
2) 0,1 N potasyum bikromat ($K_2Cr_2O_7$) çözeltisi
3) KCl çözeltisi (doygun)



Şekil 5.1 Potansiyometrik titrasyon düzeneği

Deneyin Yapılışı

Bir behere alınan 10-15 cm^3 asitli demir (II) amonyum sülfat çözeltisi 1/5 oranında seyreltilir. Beher içine indikatör elektrot daldırılır ve bir tuz köprüsü yardımı ile kalomel elektroda bağlanır.

Pilin EMK'sı önce hiç reaktif eklenmeden okunur. Sonra, reaktiften 1'er cm^3 eklenip çözelti iyice karıştırılırak EMK okunur. Dönüm noktasına yaklaşıldıkça eklenen reaktif hacmi 0,5 cm^3'e düşürülür. Her eklemeden sonra karıştırmak ve 1-2 dakika beklemek önemlidir. Bu işlem dönüm noktasını 4-5 cm^3 geçene kadar devam ettirilir.

Kullanılan galvanik hücrenin şeması ve bu hücrede titrasyon sırasında yürüyen redoks tepkimesi sırasıyla aşağıdaki gibidir.

Pt | Fe^{+3}, Fe^{+2} || KCl çözeltisi (doygun) | KCl (doygun), Hg_2Cl_2 (k), Hg (s)

$6\ Fe^{+2} + Cr_2O_7^{-2} + 14\ H^+ \rightarrow 2\ Cr^{+3} + 6\ Fe^{+3} + 7\ H_2O$

Sonuçların Değerlendirilmesi

Elde edilen verilerin değerlendirilmesi ile dönüm noktasının bulunması için birbirinden türeyen üç farklı grafik çizilir.

a) E (potansiyel) – v (eklenen reaktif hacmi)

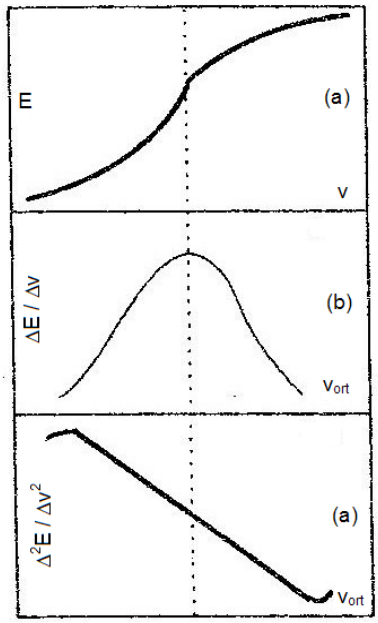
b) $\Delta E / \Delta v$ (birinci türev) – v_{ort}

c) $\Delta^2 E / \Delta v^2$ (ikinci türev) – v_{ort}

Yöntemin duyarlılığı, titrasyon eğrisinden dönüm noktasının yerinin tam olarak belirlenmesine bağlıdır.

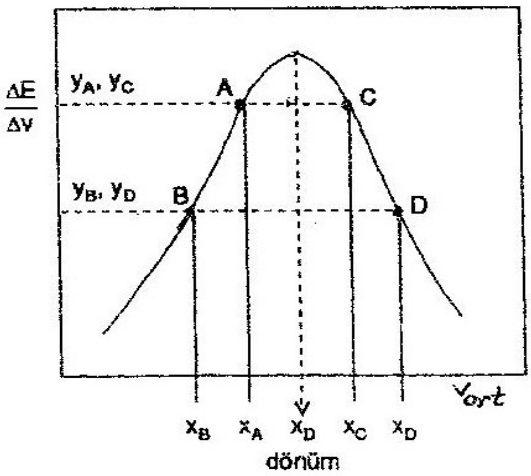
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya ABD

Eşdeğerlik noktasında titrasyon eğrisinin eğimi en büyüktür. Eğer eğim küçük ise eşdeğerlik noktası tam olarak tayin edilemez (a). Böyle durumlarda eğrinin eğimi eklenen reaktif hacmi ortalamasına karşı grafiğe geçirilir (b). Bu eğriye **birinci türev eğrisi** adı verilir. Bu eğrinin tepe noktası eşdeğerlik noktasıdır. Her iki dönüm noktasının bulunması eğrinin eşdeğerlik noktası etrafında simetrik olmasına dayanır. Ancak, bu her zaman görülmeyebilir. Bu durumda, potansiyelin hacimle değişiminin ikinci türevi alınır. Buna **ikinci türev eğrisi** adı verilir. Buradan çizilen $\Delta^2E/\Delta v^2 - v_{ort}$ doğrusunun yatay eksenini kestiği nokta eşdeğerlik noktasıdır.(c)

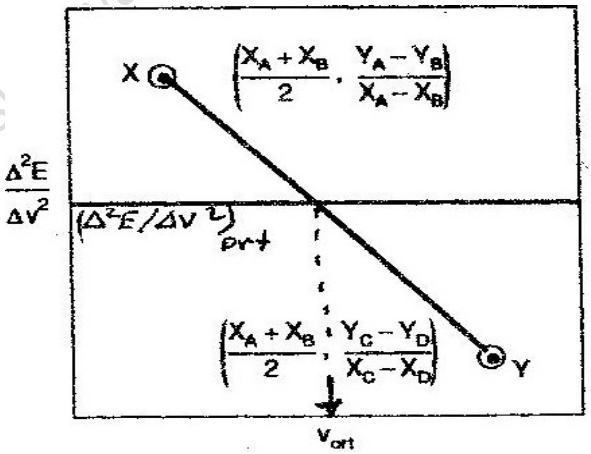


Şekil 5.2 Potansiyel-hacim eğrisi ile bulunan birinci ve ikinci türev eğrileri

Birinci türev eğrisinden ikinci türev eğrisinin çizimi



Şekil 5.3 Birinci türev eğrisi



Şekil 5.4 İkinci türev eğrisi

Dönüm noktası dolaylarında eğrinin sağ ve solundan Şekil 5.3'de görüldüğü gibi ikişer nokta seçilir (A, B, C, D). Bu noktaların grafikten okunan konları kullanılarak $\Delta^2E / \Delta v^2$ ve v_{ort} sırasıyla

$$\Delta^2E / \Delta v^2 = (Y_A - Y_B) / (X_A - X_B) \quad (5.1)$$

$$v_{ort} = (X_A + X_B) / 2 \quad (5.2)$$

eşitliklerinden hesaplanır. Hesaplanan bu konlar Şekil 5.4'de görüldüğü gibi işaretlenerek dönüm noktası bulunur.

KİNHİDRON ELEKTROT İLE pH BELİRLENMESİ

Deneyin Amacı

Elektrot potansiyeli hidrojen iyonu aktifliğine bağlı olan kinhidron elektrodu ile çözelti pH'sının ölçümüdür.

Kinhidronun suda çözünmesi ile eşit miktarda kinon (Q) ve kinhidron (QH_2) açığa çıkar. Bu tepkime tersinir redoks tepkimesidir.

Tepkimenin elektrot potansiyeli ifadesi şu şekildedir.

$$E_{kin} = E^{\theta}_{Q/QH2} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(Q)a(H_3O^+)^2}{a(QH_2)} \qquad (5.3)$$

Aşırı doygun durumda $a(Q) = a(QH_2)$ olacağından son bağıntıdan

$$E_{kin} = E^{\theta}_{Q/QH2} + \frac{RT}{F} 2{,}303 \log a(H_3O)^+ \qquad (5.4)$$

eşitliğine geçilir.

Kullanılan Cihazlar

Potansiyometre, referans elektrot, indikatör elektrot, tuz köprüsü, beher, büret

Kullanılan Kimyasallar

1) Kinhidronun sudaki doygun çözeltisi
2) KCl çözeltisi (doygun)

Deneyin Yapılışı

pH'ı belirlenecek çözelti kinhidronla doyurulur ve içine Pt elektrot daldırılarak bir tuz köprüsü yardımıyla kalomel elektrotla birleştirilir. Oluşan pilin EMK'sı potansiyometreden okunur. Ayrıca çözeltinin içine bir termometre daldırılarak ortam sıcaklığı okunur.

E_{kin} ve E_{kal} sıcaklığa bağlı olduğundan değerleri aşağıdaki bağıntılarından bulunur.

$$E_{kin} = 0{,}6994 - 7{,}36\times10^{-4}\ (t-25)$$

$$E_{kal} = 0{,}2425 - 76\times10^{-4}\ (t-25)$$

Sonuçların Değerlendirilmesi

Bir pilde E elektromotor kuvveti

$$E = E_{katot} - E_{anot} = E_{sağ} - E_{sol}$$

olduğundan, yukarıda belirtilen pilin EMK'sı ve pH değeri için sırasıyla aşağıdaki eşitlikler yazılır.

$$E = E_{kin} - E_{kal}$$

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

$$E = E_{kin} + \frac{RT}{F}\ 2{,}303 \log a(H_3O^+) - E_{kal}$$

$$E = E_{kin} - \frac{RT}{F}\ 2{,}303\ pH - E_{kal}$$

$$pH = (E_{kin} - E_{kal} - E) / (2{,}303\ RT/F)$$

Potansiyometreden okunan E değeri yerine yazılarak elektrolitin pH'sı hesaplanır.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 15 AYRIŞMA GERİLİMİ

Deneyin Amacı

Bu deneyin amacı suyun asidik ve bazik ortamdaki ayrışma geriliminin belirlenmesidir.

Tersinir bir hücrenin belirgin özelliklerinden biri, hücrenin elektromotor kuvvetinden (EMK) çok az da olsa daha yüksek bir ters EMK'nin uygulanması ile hücre içinde olan tepkimenin tersine çevrilmesidir. Örneğin,

Zn (k) | 1 M $ZnBr_2$ çözeltisi | Br_2 (s) | Pt (k)

şeklinde yazılan bir galvanik hücrenin EMK'i 1,83 V olup elektrotlardaki tepkimeler;

Anot : $Zn\ (k) \rightarrow Zn^{+2}\ (aq) + 2e^-$

Katot : $Br_2\ (s) + 2e^- \rightarrow 2\ Br^-\ (aq)$

olup, eğer hücreye 1,83 V'un üstünde bir zıt EMK uygulanırsa bu tepkimeler tersine döner. Anot ile katodun yeri değişir. Katotta Zn^{+2} iyonlarından metalik Zn meydana gelir. Anotta ise bromür iyonu broma yükseltgenir. O halde, $ZnBr_2$ çözeltisinin sürekli elektrolizi için elektrotlarda 1,8 V dolayında bir ters EMK uygulanmalıdır.

Sürekli bir elektroliltk bozunma sağlayabilmek için iki elektrot arasına uygulanması gerekli minumum ters EMK **ayrışma gerilimi** olarak tanımlanır.

Gözlenen ayrışma gerilimi ile hücrenin tersinir hücre potansiyeli arasındaki farka **polarizasyon gerilimi** veya **aşırı gerilim** denir ve bu elektrotlara da **polarize elektrotlar** denir.

Kullanılan Cihazlar

Doğru akım (DC) güç kaynağı, beher, mezür, iki tane Pt elektrot ve bağlantı telleri

Kullanılan Kimyasallar

1) 0,1 N olan NaOH çözeltisi (10 g NaOH'in suda çözülerek 2,5 dm^3'e tamamlanmasıyla hazırlanır.)
2) 0,1 N olan H_2SO_4 çözeltisi (Yoğunluğu 1,84 g / cm^3 olan H_2SO_4'ten 7 cm^3 alınarak 2,5 dm^3'e tamamlanmasıyla hazırlanır.)

Deneyin Yapılışı

Doğru akım (DC) güç kaynağında potansiyel sıfırdan başlayarak 0,2 V aralıklarla artırılır. Kararlı bir değer okumak için her bir adımda okuma için 1 dakika beklenir ve ampermetreden geçen akım okunur. Elektrotlarda görünür bir elektroliz oluncaya kadar potansiyel artırılır. Gerilimlere karşı akım değerleri grafiğe geçirilir.

Bu deney, hem 0,1 N NaOH çözeltisi hem de 0,1 N H_2SO_4 çözeltisi için yapılır. Elektroliz ürünü aynı olan çözeltilerin ayrışma gerilimleri de aynı olacağından, bu iki farklı çözelti için bulunan ayrışma gerilimleri, deney hataları içinde aynı olmalıdır.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Sonuçların Değerlendirilmesi

Tersinir ayrışma gerilimi elektolitin derişimine bağlıdır. Suyun O_2 ve H_2 vermek üzere ayrışmasında bu tersinir ayrışma gerilimi, elektrolitin derişimine bağlı olmaz. Suyun elektrolizinde hücrede yürüyen tepkimeler, bu tepkimelerin olduğu elektrotların potansiyelleri ve tersinir ayrışma gerilimi için aşağıdaki eşitlikler yazılır.

Katot : $2\,H^+\,(aq) + 2e^- \rightarrow H_2\,(g)$ $\qquad E_{H^+,H2} = \dfrac{RT}{2F}\,\text{In}\,a\,(H^+)^2$

Anot : $2\,OH^-\,(aq) \rightarrow ½\,O_2\,(g) + H_2O\,(g) + 2e^-$

$$E_{O2,OH^-} = E^{\theta}_{O2,OH^-} - \frac{RT}{2F}\,\text{In}\,a\,(OH^-)^2$$

$$E = E_A - E_K = E^{\theta}_{O2,OH^-} - \frac{RT}{2F}\,\text{In}\,a\,(OH^-)^2 - \frac{RT}{2F}\,\text{In}\,a\,(H^+)^2$$

$$E = E^{\theta}_{O2,OH^-} - \frac{RT}{2F}\,\text{In}\,a\,(H^+)^2\,a\,(OH^-)^2 = 0{,}41 - 0{,}059\,\log\,(a_{H^+}\,.\,a_{OH^-})$$

Sulu çözeltilerde 25°C'da $a(_{H^+})\,a(_{OH^-}) = 10^{-14}$ olduğundan,

$E = 0{,}41 + 0{,}82 = 1{,}23$ Volt olur.

Derişimleri 0,1 N olan NaOH ve H_2SO_4 çözeltilerinde katot tersinir elektrot olarak kabul edilir ve hidrojenin ayrışma gerilimi aşağıdaki bağıntıdan;

$$E_{H^+,H2} = \frac{RT}{F}\,\text{In}\,a\,(H^+)$$

Sülfürik asitin 0,1 N derişiminde $\gamma_{\pm} = 0{,}4$, $a(H^+) = \gamma_{\pm}\,c = 0{,}04$ olduğundan,

$E_{H^+,H2} = -\,0{,}08$ V olur.

Akım-gerilim grafiğinden ayrışma gerilimi $E_{ay} = 1{,}7$ V olarak belirlenmişse;

$E_{ay} = E_A - E_K$, $1{,}7 = E_A - (-\,0{,}08)$, $E_A = 1{,}62$ V olur.

Suyun tersinir hücre potansiyeli 1,23 V olarak belirlenmişti. O halde, aşırı gerilim (η) şöyle hesaplanır.

$\eta = E_{ay} - E_{ter} = 1{,}7 - 1{,}23 = 0{,}47$ Volt olarak bulunur. Hidrojenin platin elektrot üzerindeki aşırı gerilimi sıfır olup, bu oksijenin platin elektrot üzerindeki aşırı gerilimini ifade eder.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

SORULAR

1) EMK, referans elektrot, indikatör elektrot, anot, katot kavramlarını açıklayınız.

2) Faraday yasalarını sözel ve matematiksel olarak açıklayınız.

3) Altın elektrotlar arasında Au^{+3} iyonlarının bulunduğu bir çözelti sabit bir akım ile 10 dakika elektroliz edildiğinde katodun kütlesi 1,314 g arttığına göre, devreden geçen elektriğin faraday sayısını ve akım şiddetini bulunuz.

4) Tuz köprüsünün görevleri nelerdir? İki çözelti arasındaki iletkenliği nasıl sağlar? Açıklayınız.

5) Potansiyometrik titrasyonun üstünlükleri nelerdir?

6) Potansiyometrik titrasyonda dönüm noktasından önce, dönüm noktasında ve dönüm noktasından sonra yürüyen tepkimeleri yazarak dönüm noktasındaki ani potansiyel değişimini açıklayınız. Dönüm noktasından sonra potansiyel niçin yaklaşık sabit kalmaktadır?

7) Derişim ve aktiflik arasında nasıl bir ilişki vardır?

8) Nernst denklemini türetiniz.

9) Kendiliğinden galvanik hücre olan ve olmayan sistemlere doğrudan gitgide yükselen zıt EMK uygulandığında sırayla ne gözlenir?

10) Bir elektroliz hücresi ile galvanik hücre arasında ne gibi farklılıklar vardır?

11) Suyun kurumsal ayrışma gerilimini hesaplayınız.

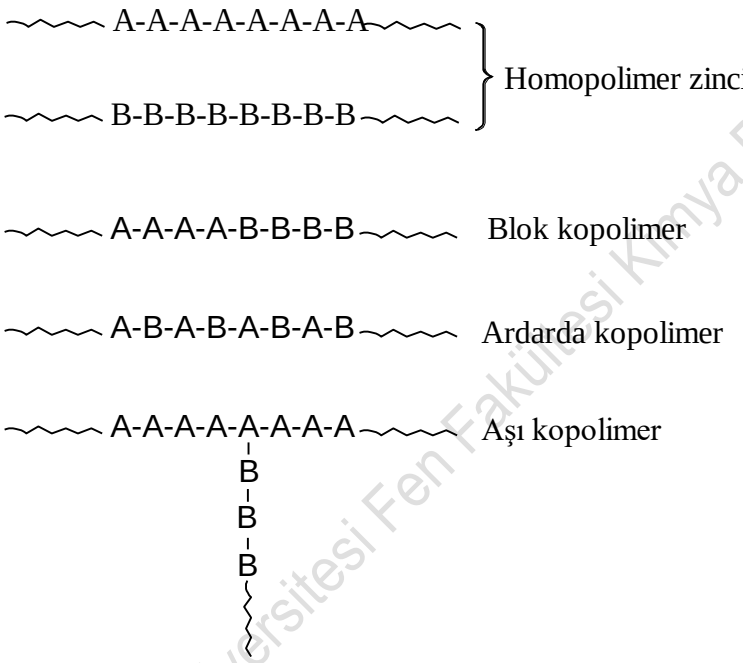
12) Pb (k) $|PbSO_4$ (k) $|$ $Na_2SO_4.10H_2O$ (doy. çöz.) $|$ Hg_2SO_4 (k)$|$Hg (s) pilinin standart elektromotor kuvveti 0,9647 V, sabit basınçta elektromotor kuvvetinin sıcaklıkla değişme hızı ise $-1,74 \times 10^{-4}$ olarak ölçülmüştür. a) Yarı hücrelerdeki indirgenme tepkimelerini ve pildeki toplam tepkimeyi yazınız. b) Pildeki tepkime için standart tepkime serbest entalpisini, standart tepkime entropisini, standart tepkime entalpisini, tersinir ısı alışverişini ve denge sabitini bulunuz.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

6. POLİMER KİMYASI

Genel Bilgiler

Küçük moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları makromolekül yapılara **polimer** denir. Polimerler genel olarak doğal ve yapay polimerler olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal polimerlere örnek olarak selüloz, nişasta, yumurta albumini verilebilir. laboratuarda ve endüstride üretilen polistiren, poliakrilamit ve poliesterler v.s de yapay polimerlere örnek olarak verilebilir. Polimerleşmeye katılan küçük moleküllere **monomer**, polimer zincirindeki tekrarlanan küçük birimlere ise **mer** denir. Eğer polimer zinciri tek tür merden oluşuyorsa **homopolimer**, iki ya da daha fazla merden oluşuyorsa **kopolimer** denir. Kopolimerler merlerin yapıdaki dizilişine göre **blok kopolimer**, **ardarda kopolimer** ve **aşı kopolimer** olmak üzere üçe ayrılır.



Polimerleşme tepkimeleri, **kondenzasyon** ve **katılma (zincir)** olmak üzere başlıca iki yoldan yürür. Kondenzasyon tepkimeleri, yapılarında iki işlevsel grup bulunan iki büyük molekülden küçük bir molekül ayrılarak geride kalan kısımların birleşmesiyle oluşan tepkimelerdir. Çok sayıda molekülün bu yoldan birbirine bağlanarak bir makromolekül vermesine ise kondenzasyon polimerizasyonu denir. Poliesterler, poliamitler (naylon), poliüretanlar gibi makromeküller bu yoldan sentezlenir. Yapılarında çift bağ bulunduran etilen (CH_2=CH_2), vinil bileşikleri (CH_2=CHX) ve bütadien gibi dienlerin açılan bağlar ile birbirine bağlanarak makromoleküller vermesine zincir polimerizasyonu denir. Örneğin poli(vinil klorür) (PVC) ve polistiren bu yolla sentezlenir. Zincir polimerizasyonu ya serbest radikal mekanizması ya da iyonik mekanizma üzerinden yürümektedir. Tepkime bir radikal oluşumu ile başlıyorsa **radikal polimerizasyonu**, bir iyon ile başlıyorsa **iyonik polimerizasyonu** adını alır.

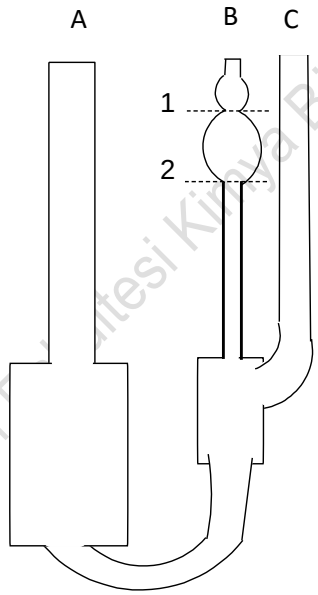
Polimer molekülleri hep aynı büyüklükte tanecikler içermediğinden **mol kütleleri ortalama** olarak verilir. Polimerlerin mol kütleleri üç farklı yöntemle belirlenir:

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Sayısal ortalama molar kütle: Çözeltide çözünen tanecik sayısına bağlı özelliklerden (kolligatif özellikler; ozmotik basınç, buhar basıncı alçalması, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası düşmesi) yararlanılarak bulunan molar kütledir.

Kütlesel ortalama molar kütle: Taneciklerin büyüklüğüne bağlı olan özelliklerin incelenemsiyle bunan molar kütledir. Örneğin tanecik üzerine düşen ışığın saçılmasının incelenmesiyle bulunan molar kütledir. Polimer çözeltilerine gönderilen ışığın bir kısmı polimer tanecikleri tarafından etrafina saçılır. Büyük tanecikler ışığı daha fazla saçarlar. Saçılan ışığın şiddeti ölçülerek polimerin molar kütlesi bulunabilir. Kütlece ortalama molar kütlenin sayıca ortalama molar kütleye oranına heterojenlik indisi denir. Bu oran polimerlerde molar kütle dağılımının bir ölçüsüdür. Heterojenlik indisi ne kadar büyük olursa polimer örneği molar kütleleri birbirinden çok farklı tanecikler içeriyor demektir.

Viskozluk ortalama molar kütle: Çok seyreltik polimer çözeltilerinin viskozluğunun ölçümünden bulunan molar kütleye denir. Polimer çözeltilerinin viskozluğu, saf çözücünün viskozluğundan büyüktür. Viskozluk, çözücü ve polimerin cinsine, polimerin molar kütlesine, çözeltinin derişimine ve sıcaklığa bağlıdır. Viskozite ölçümleri, Ostwald ve Ubbelohde viskozimetreleri ile yapılır.



Şekil 6.1 Ubbelohde Viskozimetresi

Bağıl viskozite= $\eta_b = \eta/\eta_0 = t/t_o$ (6.1)

Spesifik viskozite= $\eta_{sp}=\eta_b-1$ (6.2)

Limit (instrinsik) viskozite= $[\eta]= (\eta_{sp}/c)_{c=0}$ (6.3)

Burada t_o çözücünün akış süresi, t çözeltinin akış süresi, η_0 ve η çözücü ve çözeltinin viskoziteleri, $(\eta_{sp}/c)_{c=0}$ ise derişim sıfıra yaklaşırken elde edilen η_{sp}/c oranıdır.

Lineer polimerlerin viskozite ortalama molar kütlesi, $<M_v>$ ile limit viskozite arasındaki ilişki;

$[\eta]= k <M_v>^{\alpha}$ (Mark-Houwink eşitliği) (6.4)

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

şeklinde verilir. Burada k ve α sabitleri polimere, çözücü cinsine ve viskozluğun ölçüldüğü sıcaklığa bağlıdır.

T = 30 °C'de PEG için Mark-Houwink sabitleri,

$kx10^5$ dL/g	α
12,5	0,78

olarak verilmiştir.

Polimer- çözücü sisteminde η_{sp}/c'nin c ile değişimi

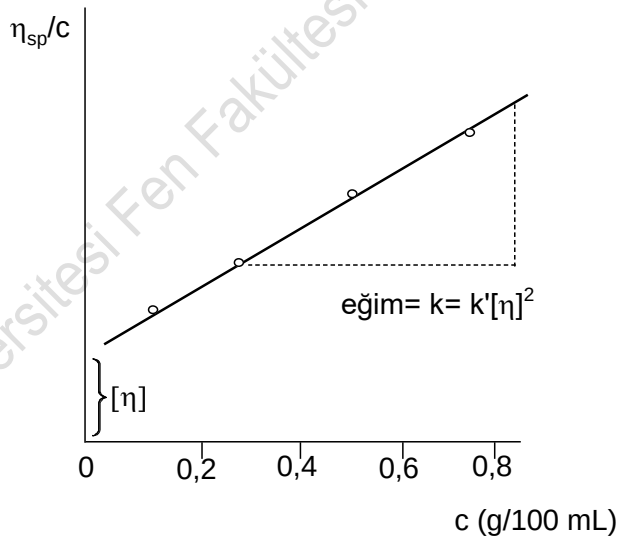
$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (6.5)$$

$$k'[\eta]^2 = k \quad (6.6)$$

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + kc \quad (6.7)$$

eşitlikleriyle verilir. Burada k' Huggins sabitini gösterir.

Viskozite ortalama molar kütle belirlenmesinde izlenecek yolları kısaca şu şekilde özetleyebiliriz:



Şekil 6.2 η_{sp}/c'nin c ile değişimi

1. Saf çözücünün akış süresi ölçülür.

2. En az dört farklı derişimde ($c<1$ g/100 cm^3) hazırlanan polimer çözeltilerinin akış süreleri ölçülür.

3. η_b ve η_{sp} değerleri hesaplanır.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

4. η_{sp} /c değerleri c'ye karşı grafiğe geçirilir.

5.Sıfır derişimine ekstrapole edilerek y ekseninden [η] okunur. Eğimden k ve buradan k' hesaplanır.

6. k ve α değerleri aynı polimer, çözücü ve viskozluklarının ölçüldüğü sıcaklık için cetvellerden bulunur.

7. Mark-Houwink eşitliğinden $<M_v>$ hesaplanır.

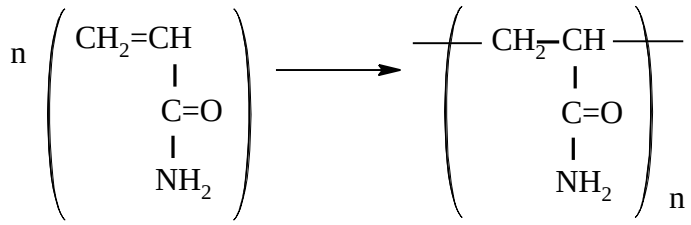
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 16 POLİMERLEŞME YÜZDESİ VE POLİMERLEŞME HIZI

Deneyin Amacı

Bu deneyin amacı tepkime sisteminde belli bir sürede oluşan polimerin çöktürülüp kurutulduktan sonra, tartımı alınarak polimerleşme yüzdesi ve polimerleşme hızının belirlenmesidir.

Bu deneyde akrilamitin katılma polimerizasyonu incelenecektir. Monomer olarak alınan akrilamitten poliakrilamit polimeri;



akrilamit poliakrilamit

şeklindeki zincir tepkimesi ile oluşur.

Kullanılan Cihazlar

Termostatlı su banyosu, ağzı kapalı tepkime kabı, pipet (10 cm^3 ve 25 cm^3), saat camı, baget, beher (250 cm^3).

Kullanılan Kimyasallar

Akrilamit, benzoil peroksit (Bz_2O_2) , saf su, aseton, metanol.

Deneyin Yapılışı

Tepkime kabına 0,71 g akrilamit konup, üzerine 18 cm^3 saf su ilave edilir ve ağzı kapatılarak 75 ^oC'deki termostatlı su banyosuna yereştirilir. Sıcaklık dengesi kuruluncaya kadar (10 dakika) beklenir. Sıcaklık dengesi kurulduktan sonra tepkime kabına 0,0484 g Bz_2O_2'in 2 cm^3 asetonda hazırlanmış çözeltisi ilave edilir. Bu andan itibaren zaman kaydedilerek karışım 1,5 saat süreyle polimerleşmeye bırakılır. Bu süre sonunda oluşan tepkime karışımı hemen soğutularak polimerleşme durdurulur. Çözelti behere boşaltılır. Tepkime kabı saf su ile iki kez yıkanarak yıkama çözeltileri de behere boşaltılır (tepkime kabında poliakrilamit kalmaması için). Soğuma tamamlandıktan sonra bagetle karıştırılarak üzerine yavaş yavaş metanol eklenip poliakrilamit çöktürülür. Üstteki çözelti kısmı atılıp, dipteki poliakrilamit bagetle saat camına alınarak kurutulur. Kurumuş poliakrilamit tartılarak % dönüşüm ve polimerleşme hızı bulunur.

Sonuçların Değerlendirilmesi

Kütlesi m_o olan monomerden t dakika sonunda m g polimer oluştuğuna göre polimerleşme yüzdesi % P aşağıdaki bağıntılardan hesaplanır:

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

$$\% P = (m/m_o)x100 \quad (6.8)$$

Monomer derişimi $[M]_o$ ve polimerleşme hızı r_p sırayla

$$[M]_o = (m_o/M_o)1000/v \quad (6.9)$$

$$r_p/molL^{-1}dk^{-1} = (\%P)x[M]_o/100\ t$$

bağıntılarından bulunur. Buradaki M_o monomerin mol kütlesi, v çözeltinin toplam hacmi, t ise polimerleşme süresini gösterir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 17 POLİMER SENTEZİ

Deneyin Amacı

Bu deneyin amacı, monomer olarak adlandırılan küçük moleküllerden kovalent bağlı daha büyük moleküllerin eldesidir.

Kullanılan Cihazlar

Termostatlı su banyosu, ağzı kapaklı tepkime kabı (rodajlı bir tüp), pipet (5 cm^3 ve 25 cm^3), saat camı, baget, beher (150 cm^3).

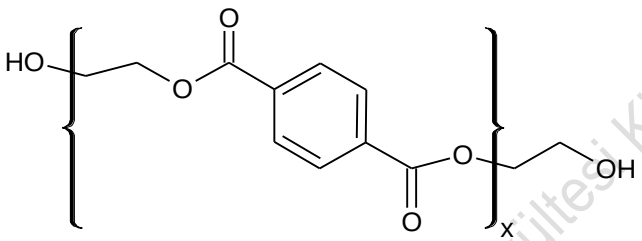
Kullanılan Kimyasallar

Ftalik anhidrit, sodyum asetat, etilen glikol, adipik asit, hekzametilen diamin ve bakır tel.

Deneyin Yapılışı

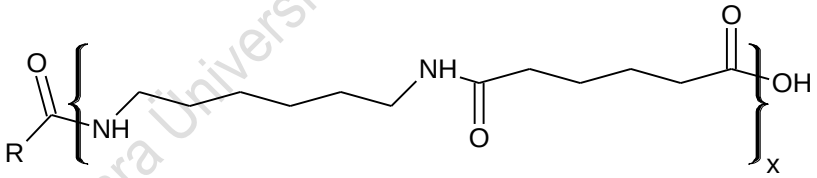
Poliester Sentezi

Poliesterler, genellikle reaktif bir anhidrit ile dialkol monomerlerinin tepkimesiyle elde edilir.



Tepkime kabına 4 g ftalik anhidrit, 0,2 g sodyum asetat ve 1,6 cm^3 etilen glikol konup karışım ısıtılır. Kaynama sıcaklığı civarında 5 dakika tutulup, oluşan poliester süzülerek kurutulur.

Poliamit (Naylon 6,6) Sentezi



150 cm^3 'lük bir beherde etanol ile 15 cm^3 % 5'lik adipik asit çözeltisi hazırlanır. Diğer bir 150 cm^3'lük beherde ise yine etanolle 15 cm^3 %5'lik sulu hekzametilen daimin çözeltisi hazırlanır. Her iki çözelti ısıtılır. Sıcak amin çözeltisi bulunan beheri hafifçe eğerek, sıcak asit çözeltisi üzerine beherin çeperlerine de değecek şekilde yavaşça dökülür.(iki faz arasında poliamit oluşmaya başlayacaktır). Bir bakır tel yardımıyla 30-40 cm uzunluğunda ip halinde tele poliamit dolanır. Islatılmış makas yardımıyla kesilir. Kalan çözelti çalkalanıp oluşan polimer süzülür. %50'lik sulu etanol ile katı polimer yıkanır ve serilerek kurutulur.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Sonuçların Değerlendirilmesi

Elde ettiğiniz polimerlerin görünüşünü ve özelliklerini inceleyiniz. İki ayrı deney olarak gerçekleştirdiğiniz polimerizasyon reaksiyonları için reaksiyon denklemlerini yazınız. Kullanılan monomerler ve oluşan polimerlerin yapı formüllerini yazınız.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 18 POLİMERLERİN VİSKOZLUK MOLAR KÜTLESİ

Deneyin Amacı

Bu deneyin amacı, molar kütlesi bilinmeyen bir polimerin seyreltik çözeltilerinin viskozluğu ölçülerek polimerin yaklaşık viskozluk ortalama molar kütlesinin belirlenmesidir.

Kullanılan Cihazlar

Su banyosu, ısıtıcı, Ubbelohde viskozimetresi, kronometre, puar.

Kullanılan Kimyasallar

poli(etilen glikol) (PEG) , saf su.

Deneyin Yapılışı

Molar kütlesi bilinmeyen PEG örneğinin 1g /100 cm^3'ten daha seyreltik çözeltileri hazırlanır. Ölçümler Ubbelohde viskozimetresi ile aynı sıcaklıkta alınır. Deneyde Ubbelohde viskozimetresinin kullanılmasının avantajı, polimer çözeltisinin seyreltilmesinin viskozimetre içinde yapılmasıdır.

Viskozimetre 25 ^oC de sabit tutulan su banyosuna yerleştirilir. 10 cm^3 çözücü A borusundan aktarılarak sıcaklık dengesinin kurulması için kısa bir süre beklenir. Daha sonra kılcal kısmın bulunduğu B borusuna puar takılır (Şekil 6.1).

C borusunun ağzı parmakla kapatılarak puar yardımıyla çözücü B borusundaki ilk baloncuğa geçene dek yukarı çekilir.

Puar üzerindeki deliği kapatan parmak ve C borusundaki parmak aynı anda çekilir. Böylece çözcünün kılcal borudan serbest akışı sağlanır.

Çözücü düzeyi tam 1'de iken kronometre çalıştırılır. 2 düzeyinden geçerken kronometre durdurulur. Böylece t_o ölçülür.

Sonra çözücü boşaltılır. Viskozimetreye % 1'lik polimer çözeltisinden 8 cm^3 konularak 25 ^oC'daki su banyosuna yerleştirilir. Çözücü akış süresinin tayininde olduğu gibi t_1 ölçülür.

Polimer çözeltisi derişimi / g(100 cm^{-3})	İlave edilen çözücü miktarı / cm^3	Viskozimetre içindeki çözücü miktarı / cm^3
1		8
0,8	2	10
0,6	3	13
0,5	3	16
0,4	4	20

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

% 1'lik polimer çözeltisi viskozimetreden boşaltılmadan, ikinci seyreltik çözelti uygun miktarda çözücünün (saf su) A borusundan ilavesiyle hazırlanır.

Çözücünün akış süresi t_o ve çözeltinin akış süreleri (t_1, t_2, t_3, ...) belirlenirken, her ölçüm en az 3 kez alınmalıdır.

Seyrelme iyi yapılmalı, çözücü ilavesinden sonra C borusu kapatılarak puar yardımıyla viskozimetre içine hava verilerek iyice karıştırılmalıdır.

Deney tamamlandıktan sonra, viskozimetre boşaltılarak özellikle kılcal kısım çözücü ile iyice çalkalanıp iyice temizlenmeli sonra da kurutulmalıdır.

SORULAR

1) Kondenzasyon ve zincir polimerizasyonu ne demektir? Açıklayınız. Her iki yolla sentezlenen polimerlere örnekler veriniz.
2) Başlatıcı ne demektir? Bildiğiniz bir başlatıcının adını ve açık formülünü belirtiniz.
3) Polimer zincirinde dallanma nasıl olur?
4) Günlük hayatta kullandığımız bir polimerin adını, açık formülünü ve özelliklerini belirtiniz.
5) Uygun bir başlatıcı yardımıyla uygun bir bir monomerin radikalik polimerleşmesi için başlama, büyüme ve sonlanma tepkimelerini yazınız.
6) Polimerlerde mol kütlesi kavramı nasıldır?
7) Bir polimerleşme tepkimesinin hızı nasıl belirlenir?
8) Katılma ve kondenzasyon polimerleri arasında ne gibi farklar vardır? Açıklayınız.
9) Başlatıcı, monomer, mer, polimer, kopolimer kavramlarını açıklayınız.
10) Bildiğiniz 3 tane katılma ve kondenzasyon polimerinin sentez tepkimelerini ve tepkimlerde yer alan maddelerin adlarını yazınız.
11) Anyonik ve katyonik katılma polimerizasyonu hakkında bildiklerinizi yazınız.
12) Polimerlerin mol kütleleri hangi yöntemlerle belirlenir?
13) Polimerlerin mol kütleleri dağılımı ne demektir?
14) Polimerler için neden ortalama mol kütlesi tabiri kullanılır?
15) Doğal ve yapay polimerlere örnek veriniz.
16) 18. deneyde kullandığınız polimerin adını, formülünü ve nerede kullanıldığını belirtiniz.
17) 18. deneyde kullanılan polimer hangi tür polimerizasyon ile sentezlenmektedir?
18) Aynı polimer örneği için sıcaklık ile mol kütlesi değişimini yorumlayınız.
19) Bir polimerin viskozite ortalama molar kütlesi nasıl belirlenir?

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

7. KOROZYON

Genel Bilgiler

Metal ve alaşımların kimyasal ve de elektrokimyasal yolla doğadaki şekline dönüşmesi olayına korozyon denir. Metallerin çok az bir kısmı doğada metal halinde (altın, platin v.s.) bulunur Çoğu metal doğadaki filizlerinden (işlenebilir olanı cevher) elde edilirken çeşitli kademelerde enerji harcanır. Örneğin demir metali, içerisinde % 50'den fazla Fe_2O_3 içeren filizinden, kok kömürü kullanılarak yüksek fırınlarda indirgenmeyle elde edilir. Yüksek sıcaklıkta eriyen demir, kalıplara dökülerek kütük demir haline getirilir. Kütük demir doğrudan ya da alaşım elementleri katılarak demir ve demir alaşım ürünlerin üretiminde kullanılır.

Demir ve demir alaşımından üretilen malzemelerin korozyonundan, korozif ortama bağlı olarak Fe_2O_3, $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$ veya diğer demir bileşikler oluşur. Bu ise metalin doğadaki haline gelmesi, dolayısıyla üretimde harcanan enerjinin boşa gitmesinin ifadesidir. Bu nedenle korozyon boşa harcanan enerji olarak da ifade edilebilir. Hemen hemen bütün metaller, daha düşük kimyasal potansiyele sahip olduğundan, doğadaki bileşiklerine dönüşme eğilimindedirler.

Korozyon hızını, diğer kimyasal tepkimelerde olduğu gibi termodinamikten yararlanarak tahmin etmek mümkün değildir. Ancak korozyon hızı, korozyon mekanizması ve tepkime kinetiği ile ilişkilendirerek belirlenebilir. Bir kimyasal olayın, dolayısıyla korozyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği serbest entalpi ile korozyon arasındaki ilişkiden anlaşılabilir. Termodinamik yasalara göre eğer serbest entalpi değişimi $\Delta G < 0$ ise bir kimyasal tepkime, dolayısıyla korozyon kendiliğinden yürüyebilir. $\Delta G < 0$ olduğunda ise korozyon olayı gerçekleşmez. Serbest entalpi değişimi hesaplanarak korozyonun meydana gelip gelmeyeceği teorik olarak hesaplanabilir. Buna göre ortamın pH'ı, anot ve katot yarı tepkimelerinde alınıp-verilen elektron sayısı ve metalin iyon derişimi biliniyorsa tepkimenin serbest entalpisi hesaplanabilir.

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \text{ ve} \tag{7.1}$$

$$\Delta G = -nFE, \quad \Delta G^0 = -nFE^0 \tag{7.2}$$

$$-nFE = -nFE^0 + RT \ln Q \tag{7.3}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} ln Q \quad \text{veya} \quad E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log Q \tag{7.4}$$

Son eşitlikten korozyon potansiyeli hesaplanarak serbest entalpi bulunur.

Korozyon çeşitli koşullarda meydana gelebilir. Ancak hem bol bulunması hem de iyi bir çözücü olması nedeniyle, en korozif ortam sulu ortamlardır. Su, denizlerin dışında toprakta ve atmosferde bulunduğundan korozyon buralarda da önemli olmaktadır. Saf su yeterince iletken olmadığından pek

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

korozif sayılmaz. Ancak saf su evrende bulunmaz, çözücü etkisiyle birçok kimyasalı örneğin asit, baz, tuz, gaz v.s. çözer. Bunlar iletkenliği ve korozifliği arttırır.

Metal ve alaşımların elektrokimyasal korozyonunda yürüyen tepkime, pildeki ile aynıdır. Bu nedenle anotta metalin yükseltgenmesi (korozyonu) olup, katot da ise korozif ortam bileşimine bağlı olarak farklı tepkimeler olabilir.

Anot tepkimesi

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$$

Katot tepkimesi

$$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$$

$$Cu^{+2} + 2e^{-} \rightarrow Cu$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^{-} \rightarrow OH^{-}$$

Metal ve alaşımların korozyona uğrayıp uğramaması, bunların elektrot potansiyellerine bağlıdır (Çizelge 1). Eğer elektrot potansiyeli pozitif ise indirgenme, negatif ise yükseltgenme (korozyon) eğilimi daha fazladır. Bu nedenle elektrot potansiyeli değerlerine bakarak korozyon eğilimleri konusunda bilgi sahibi olunabilir. Ancak uygulamada soy metaller hariç saf olarak kullanılmadığından, elektrot potansiyelleri değerlerine bakılarak bunların korozyonu konusunda kesin karar verilemez. Ayrıca korozyon ürünlerinin metal yüzeyinde kalması, metal korozyon direncini değiştirebileceğinden, bu potansiyel değerlerinden net sonuç alınamayabilir. Örneğin, çok aktif alüminyum metali (korozyona yatkın) olmasına karşın, yüzeyinde oluşan Al_2O_3 metalin daha fazla korozyona uğramasını engeller. Zaten Al_2O_3 oluşumuyla metal potansiyeli de önemli ölçüde pozitif yöne kayar. Bu nedenle hem korozyon ürününün etkisi hem de uygulamaya daha yatkınlık sebebiyle, metal ve alaşımların korozyonu konusundaki karar vermede deniz suyunda ölçülen potansiyelleri, standart elektrot potansiyellerine tercih edilir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Çizelge 1. Standart elektrot potansiyelleri (Volt)

Metal	**(Aktif metal)**	**Potansiyel (SHE Karşı)**
Magnezyum		-2,34
Alüminyum		-1,67
Çinko		-0,76
Krom		-0,44
Demir		-0,44
Kadmiyum		-0,40
Nikel		-0,25
Kalay		-0,14
Kurşun		-0,13
Hidrojen		0,00
	(Soy metal)	
Bakır		+0,34
Gümüş		+0,80
Civa		+0,85
Platin		+1,20
Altın		+1,42

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Metallerin sulu ortamlardaki korozyonu, ortamdaki H^+ iyonu derişimi ya da ortam pH'sına bakılarak da irdelenebilir. Eğer korozyon ürünü çözünür ise, metal korozyona uğrar, çözünür değilse az uğrar. Metal konumunda ise hiç korozyona uğramaz. Bu düşünceden hareketle, Fransız bilim adamı M. Pourbaix metallerin sulu ortamlarda verebileceği tüm tepkimeler için, iyon ve bileşiklerin kimyasal potansiyellerinden yararlanılarak, potansiyel-pH diyagramlarını hazırlamış (Şekil 7.1-7.4). Bu diyagramlar ve metallerin sulu ortamlarda ölçülen korozyon potansiyellerinden (dengedeki potansiyel) yararlanılarak söz konusu ortamda korozyona uğrayıp uğramadığı ve uğruyorsa korozyon ürünü konusunda bilgi sahibi olunabilir. Örneğin alüminyumun sulu ortamlarda verebileceği tepkimeler, bu tepkimelerdeki bileşenlerin serbest entalpilerinden yararlanarak hesaplanan potansiyel-pH bağıntıları ve bağıntıların grafiksel gösterimi aşağıda verilmiştir.

1. $Al^{3+} + 2H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4H^+$

$\log \frac{[AlO_2^-]}{} = -20,3 + 4\ pH + [Al^{3+}]$

2. $2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$

$E^\circ = 1,550 - 0,059\ pH$

3. $2Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6H^+$

$\log [Al^{3+}] = 5,7 - 3\ pH$

4. $Al_2O_3 + H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 2H^+$

$\log [AlO_2^-] = -14,6 + pH$

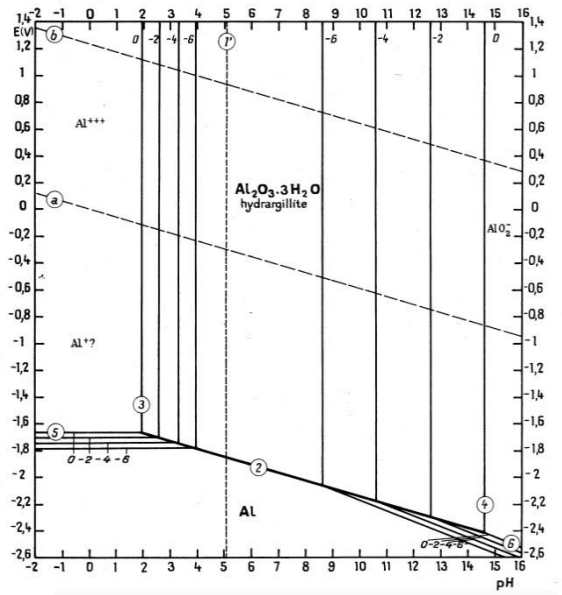
5. $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$

$E^\circ = 1,663 + 0,0197 \log [Al^{3+}]$

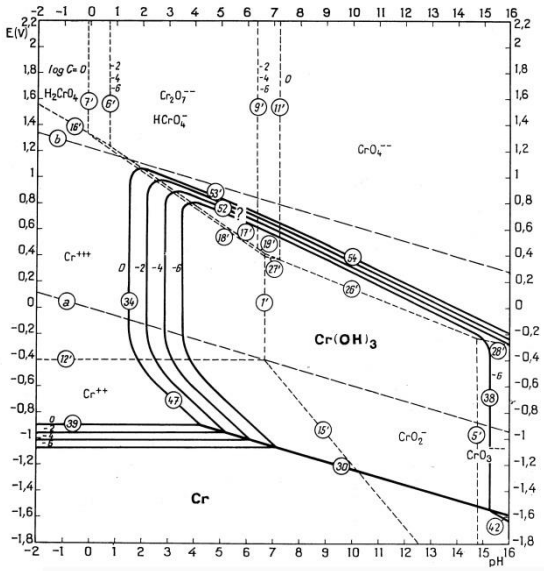
6. $Al + 2H_2O \rightarrow AlO_2^- + 4H^+ + 3e^-$

$E^\circ = 1,262 + 0,0788 + 0,0197 \log [AlO_2^-]$

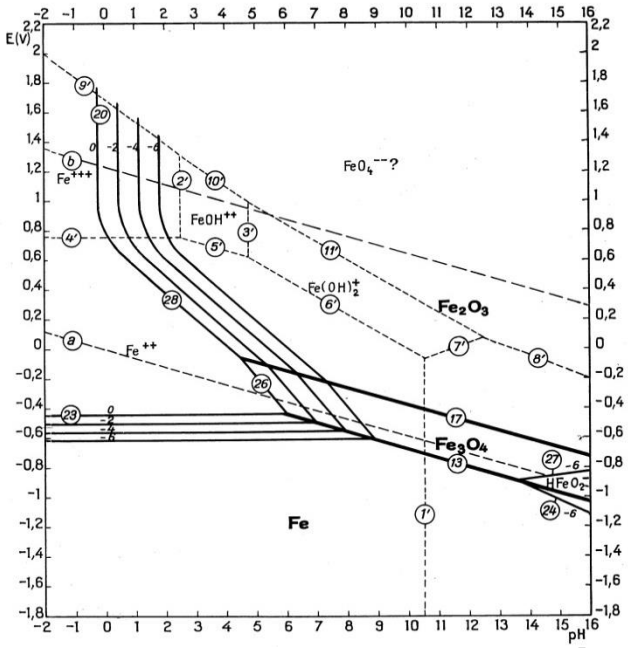
Kimya Bölümü Fizikokimya ABD



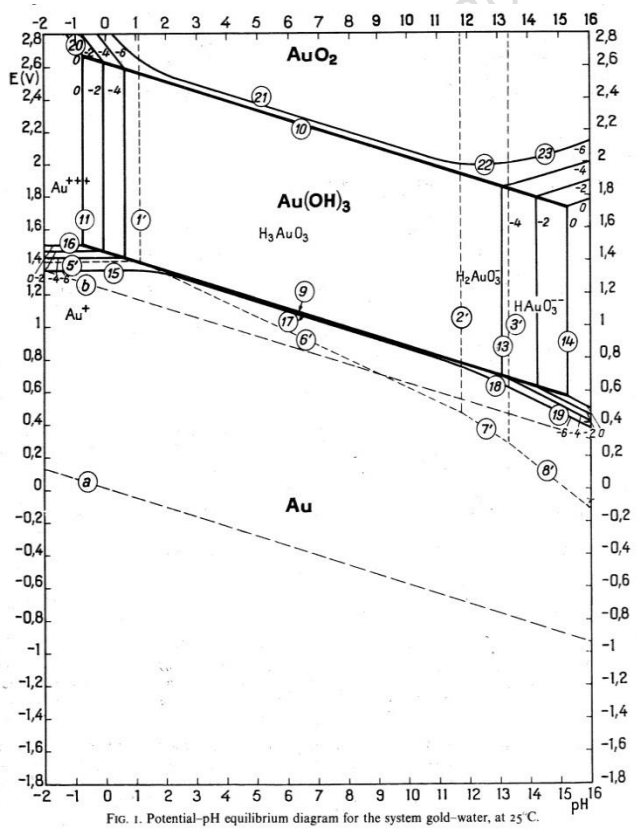
Şekil 7.1 Alüminyumun 25°C daki potansiyel-pH diyagramı



Şekil 7.2 Kromun 25°C daki potansiyel-pH diyagramı



Şekil 7.3. Demirin 25°C daki potansiyel-pH diyağramı



Şekil 7.4. Altının 25°C daki potansiyel-pH diyağramı

Metallerin korozyona uğraması için, mutlaka metal yüzeyinde potansiyeli farklı bölgelerin (yani anot ve katot bölgeleri) olması, anotta açığa çıkan elektronların katoda gitmesini sağlayacak akım iletim yolunun bulunması ve de bu elektronları kullanacak bir yük transfer tepkimesi olmalıdır. Eğer bu üç

Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Elektrokimya ABD

adımdan biri bile olmazsa korozyon olmaz. Bu nedenle korozyon bu üç adımdan biri engellenerek önlenir.

Metal ve alaşımları korozyondan korumak için, ya metalin korozyona karşı direnci artırılır, dolayısıyla soy metal kullanılır, ya da daha soy malzeme ile kaplanır (örneğin, bakırın altınla, demirin boya ile kaplanması). Diğer yol ise ortamın korozifliğini azaltmaktır. Bu amaçla ortama inhibitör (negatif katalizör) eklenir. İnhibitörler yapılarına göre organik ve inorganik inhibitörler, etki ettiği tepkimeye göre de anodik, katodik veya karma inhibitör olarak sınıflandırılabilir. İnhibitörler diğer tepkimelerde olduğu gibi, korozyon tepkimesinde de tepkimeye bağlıdır. Diğer bir ifade ile hem metal ve alaşıma hem de korozif ortama bağlıdır. Bu nedenle her ortam ve metale uygun bir inhibitör bulunmalıdır. Korozyon araştırmalarının önemli bir kısmı bu konuya ayrılmıştır. Korozyon metale daha aktif bir metal bağlanarak ya da korozyondaki katot tepkimesi için gerekli olan elektronlar dış kaynaktan sağlanarak da metal korozyondan korunabilir. Bu yöntem katodik koruma olarak ifade edilir.

Korozyonun olması kadar, hangi hızla olduğu da önemlidir. Tepkime hızı, birim zamanda birim hacimde tepkimeye giren madde miktarı olup, bu hız ne kadar büyük ise malzemenin korozyona uğraması o derece fazla, kullanım süresi de o kadar kısa olur.

Sulu ortamlardaki korozyon, ortamdaki H^+ ve O_2 derişimine, anot ve katot bölgeleri arasındaki potansiyel farkına, korozif ortamın iletkenliğine, metal ve alaşıma uygulanan ön işleme, metal ve alaşımların yapısını değiştirebilecek olan ısıl ve mekanik işlemlere ve de korozif ortamın durgun veya hareketli olmasına bağlı olarak değişir.

Metal ve alaşımların korozyon hızları çeşitli yöntemlerle belirlenebilir. Bunlar,

1-Kütle kaybının ölçülmesiyle, (7.5)

2-Korozyon esnasında oluşan ürün miktarının ölçülmesiyle, (7.5)

3-Akım-potansiyel eğrilerinin anodik ve katodik Tafel bölgelerindeki doğrularının korozyon potansiyeline ekstrapolasyonuyla, (7.6)

4-Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel değişiminin eğiminden, (7.7)

5-Metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğer elektriksel devresinden (AC- empedanz diyagramı) yararlanılarak bulunabilir (yük transfer direncinden).

Kütle kaybından korozyon hızını belirlerken, hatanın az olması için korozyon ürünlerinin çözünür olması ya da metale etkimeyen bir ortamda çözünür hale getirilebilmelidir. Metallerin deneyden önce ve sonraki kütleler hassas terazide ölçülüp, kütle kaybı bulunur ve aşağıdaki bağıntıda yerine konularak korozyon hızı bulunur.

$$i_{kor} = \frac{\Delta m.F.n}{\Delta t.M} \qquad (7.5)$$

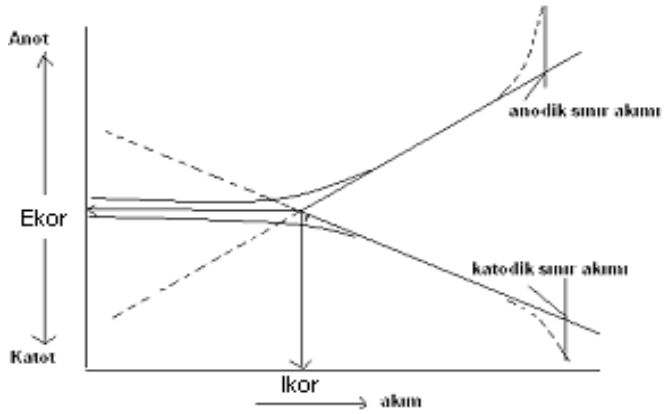
Burada i_{kor} korozyon hızını, Δm kütle kaybını, F Faraday sabitini, n korozyon tepkimesinde alınıp verilen elektron sayısını, M metalin mol kütlesini ifada etmektedir. Burada, korozyon

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya ABD

esnasında açığa çıkan H_2 miktarından, tepkimeye giren metalin miktarı, bundan da yukarıdaki denklemden yararlanılarak korozyon hızı hesaplanabilir. Korozyon tepkimesinde, akım ile potansiyel arasındaki ilişki aşağıdaki Butler-Volmer bağıntısıyla verilmektedir.

$$\dot{I} = i_{kor}[e^{2.303E/ba} - e^{2.303E/ba}] \qquad (7.6)$$

Burada i akımı, i_{kor} korozyon hızını, ba anodik bölgedeki, b_c ise katodik bölgedeki Tafel doğrusunun eğimini, E ise uygulanan aşırı gerilimi ifade etmektedir. $i-E$ grafiği çizilirse aşağıdaki eğri elde edilir. Bu eğrinin anodik ve katodik Tafel doğruları korozyon potansiyeline ekstrapole edilecek olursa denge potansiyelindeki metalin çözünme hızından korozyon hızı bulunur.



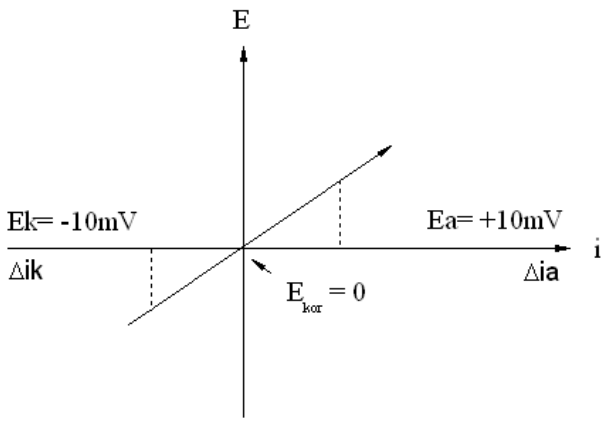
Şekil 7.5. Akım-potansiyel değişimi

$i-E$ bağıntısında E< 10 mV ise, aşağıdaki Stern-Geary eşitliği ele geçer. Bu eşitliğe göre $i-E$ değişimi doğrusal olup, bu doğrunun eğimi Rp polarizasyon direncidir (Şekil 7.6).

$$i_{kor} = \frac{b_a.b_c}{2{,}303(b_a+b_c)} \bullet \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{b_a.b_c}{2{,}303(ba+bc)} \bullet \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \qquad (7.7)$$

Eğer *Δi/ΔE* oranı ve anodik ve katodik Tafel eğimleri (b_a ve b_c) bulunursa i_{kor} hesaplanır. Korozyon potansiyeli dolayında $i-E$ değişimi doğrusal olup, bu doğrunun eğimi $\Delta i/\Delta E = 1/R_p$ olup, bu değer yukarıdaki bağıntıda yerine konursa i_{kor} hesaplanır. Aslında bu bağıntıda R_P değil, R_{ct} yük transfer direnci olmalı. İletken ortamlar için bunlar birbirine çok yakındır.

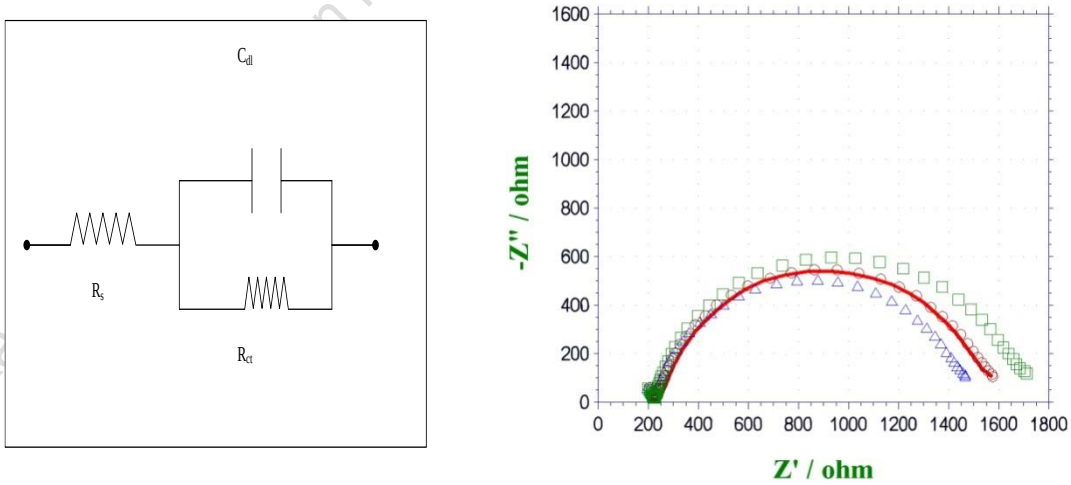
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya ABD



Şekil 7.6 Korozyon potansiyeli dolayında akım-potansiyel değişimi

Akım-potansiyel eğrilerinde metale gerilim uygulandığından, ölçülen korozyon hızı azda olsa denge konumundakinden farklı olur. Bu nedenle metale uygulanan gerilim azaldıkça hata azalır.

Korozyon hızı metal çözelti ara yüzeyinin elektriksel devresinden yararlanılarak geliştirilen AC-empedanz yöntemi ile de bulunur. AC- empedanz yönteminde R_{ct} ve R_s çözelti direnci ayrı ayrı belirlenir. Ancak bu o kadar kolay değildir. Çünkü ölçümler metal/çözelti ara yüzeyinin elektriksel eşdeğer devresine dayanmakta olup, bu ise çok kolay olmaz. En basit metal/çözelti ara yüzeyinin eşdeğer devresi ve buna karşılık gelen empedanz diyagramı aşağıdaki gibidir.



Şekil 7.7 Metal/çözelti ara yüzeyinin elektriksel eşdeğer devresi ve empedanz diyağramı

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya ABD

Burada R_s çözelti direncini, R_{ct} yük transfer direncini, C_{dl} ise metal/çözelti ara yüzeyindeki çift tabakanın kapasitesini ifade etmektedir. $R_p - R_s = R_{ct}$ olup, empedanz diyağramından hesaplanır. Bulunan bu direnç Stern-Geary denkleminde yerine konularak korozyon hızı hesaplanır. Ancak metal/çözelti ara yüzeyine ait elektriksel eşdeğer devre her zaman bu kadar basit olmadığından R_{ct}'i bulmakta kolay olmaz.

Korozyon çeşitli biçimlerde olabilir. Bu korozif ortam ve metalin yapısına bağlı olup, bunlar;

a) Genel korozyon

b) Çukur korozyonu

c) Galvanik korozyon

d) Gerilim-Çatlama korozyonu

e) Erozyon korozyonu

f) Tanelerarası korozyonu

g) Kaynak korozyonu

h) Hidrojen kırılması korozyonu

olarak sınıflandırılabilir.

a) Genel korozyon

Korozyonun en genel türüdür. Kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin yüzeyin her yanında aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyi aynı biçimde aşınır. Metal giderek incelir ve işe yaramaz hale gelir. Açık havada duran bir demir levhanın her yanı aynı derecede paslanır. Genel korozyona *homojen korozyon* da denir. Genel korozyona karşı korunma boyama, inhibitor ve katodik koruma uygulanarak yapılır.

b) Çukur korozyonu

Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikçikler, çukurcuklar oluşursa bu tip korozyona *çukurcuk korozyonu* ya da *karıncalanma* denir. Çukurcukların çapları küçük ya da büyük olabilir. Bu noktacıklar birbirlerinden uzak veya çok yakın olabilirler. Çukurcuk korozyonu gizlice oluşan ve en yıkıcı korozyon türüdür. Malzemenin delinmesi sonucu yapılan iş aksar. Çoğu kez çukurcukları bulmak, onların küçüklükleri ve üzerlerinin korozyon ürünleri ile kapanması nedeniyle çok güç olur. Laboratuvar testleri ile çukurcuk korozyonunu önceden tahmin etmek de zordur. Çukurcuk korozyonu bazen birkaç ay bazen de birkaç yıl gibi uzun zaman sonra başlayabilir.

c) Galvanik korozyon

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel farkı doğar. Bu potansiyel farkı altında elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyona karşı dayancı az olan metalin korozyonu birbirine iletkenle bağlanmamış duruma oranla genellikle

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

artar ve daha dayançlı olanın korozyonu ise azalır. *Az dayançlı metal anot, daha dayançlı meta lise katot olur.* Bu tür korozyonlarda katot korozyona az uğrar. Elektrik akımı birbirine benzemeyen metallerle ilgili olduğundan bu tip korozyona "galvanik korozyon ya da metal çifti korozyonu" denir.

d) Gerilim-Çatlama korozyonu

Gerilimli korozyon korozif ve mekanik etmenlerin yol açtığı bozunma türü olarak tanımlanabilir. Bozunma parça yüzeyinde mevcut çatlaklar veya gerilim yoğunlaşmasına olanak sağlayan diğer geometrik düzensizliklerle başlar

Çatlaklar mekanik gerilimlerin büyüklüğü ve çevresel koşulların etkenliğine bağlı olarak belirli hızlarla malzeme içine doğru yürür. Parça kesitinin mevcut yükleri taşıyamayacak ölçüde daralması sonucu ani kopmalar meydana gelir.

Gerilimli korozyonun oluşabilmesi için gerekli koşullar duyarlı bir malzeme, etken bir ortam, çekme gerilimi ve zaman şeklinde sıralanabilir.

e) Erozyon korozyonu

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma ya da parçalanmasına *erozyon korozyonu* denir.

Metal yüzeyden iyon halinde çözünerek uzaklaşır ya da katı korozyon ürünleri oluşturur. Bu korozyon ürünleri mekanik olarak metal yüzeyinden uzaklaşır. Bu ise korozyonu hızlandırır.

Metal ya da alaşımların çoğu erozyon korozyonunu karşı duyarlıdır. Birçoklarının bu korozyona karşı duyarlılıkları yüzeylerinde oluşan filme (pasiflik) bağlıdır.

f) Taneler arası korozyonu

Bazı koşullar altında tanelerin ara yüzeyleri tepkimelere çok yatkın olur. Bunun sonucu olarak da taneler arası korozyon olur. Bu tane sınırlarının daha aktif olması nedeniyle olur. Taneler arası korozyonun en belirgin özelliği kütle azalmasının çok küçük olmasına karşılık korozyon hızının örgü sınırları bölgelerinde çok yüksek oluşudur.

g) Kaynak korozyonu

Kaynak bölgelerinin biraz uzağında, korozyonu azaltan elementin azalması sonucu olan korozyondur. Önlemek için ısıl işlem uygulanır.

h) Hidrojen kırılması korozyonu

Metal yüzeyinde indirgenme ile oluşan hidrojen atomu, metal içine diffüzlenip hidrojen molekülü haline gelmesi sonucu oluşan yüksek basınç etkisiyle oluşan malzamenin bozulmasına *hidrojen kırılması korozyonu* denir. Önlemek için hidrojen indirgenme tepkisi yavaşlatır veya tamamen önlenir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

DENEYLER

Korozyon deneylerinde esas amaç korozyon hızına etki eden etkenlerinin etkisini ortaya koymak olup, bunlar ortam ve metal bileşimidir. Zaten korozyonu azaltmanın yolu, ya metal dayanımı arttırmak ya da ortamın korozifliği azaltmakla sağlanır. Korozyon araştırmaların temeli de bu etkinin araştırılmasına dayanmaktadır. Korozyon deneylerinin amacı da bu etkilerin etkisini göstermektir.

Deney No: 19 KOROZYON TEPKİMELERİNDE ANOT ve KATOT

Burada amaç, korozyon prosesinde anot ve katot bölgelerini belirlemektir.

Deneyin Yapılışı

a) Deney çözeltisi 250 cm^3 suya 7,5 gram NaCl, sonra 5 gram ağar ağar ekleyip ağar ağar dağılıncaya dek ısıtılıp, daha sonra potasyum ferrisiyanür ve fenolftatein çözeltileri ilave ederek hazırlanır.

b) Katot ve anot bölgelerini belirlemek için petri kabı, sıcak jel çözeltisiyle doldurulup, soğumaya bırakılır. Tam katılaşmadan yarıya kadar bakırla kaplı çiviyi içerisine yerleştirip birkaç saat süreyle yüzeydeki renk değişimi gözlenir. Kırmızı renk bakır üzerinde, mavi renk ise çıplak demir üzerinde oluşur. Demir-bakır galvanik çiftinde demir anot bakır ise katot olarak davranır. Kırmızı renk katottaki OH^- artışını, mavi renk ise anottaki Fe^{+2} oluşumunu ifade eder.

c) (b) deneyini yarıya dek çinko kaplanmış çivi ile tekrarlayınız. Renk oluşumunu birkaç saat süreyle gözleyiniz. Burda mavi renk oluşmaz, çünkü çinko demire göre çok dana aktif olup, çinko anot olarak davranır. Anotta oluşan çinko iyonları ise söz konusu indikatörle renkli bileşik vermez. Bu nedenle çinko bölgesinde renk oluşumu gözlenmez.

d) Tek bir metal üzerinde anot ve katot bölgelerini gözlemek için (b) deneyini çıplak bir demir çivi ile tekrarlayınız. Çivinin farklı bölgelerinde, mavi ve kırmızı renk oluşumu gözlenir. Çoğunlukla mavi renk çivinin iki ucunda, kırmızı renk ise orta kısımda gözlenir.

e) Katodik korumada galvanik anotların etkisini gözlemek için, demir çivi ve çinko petri kabına yerleştirilip, milivoltmetreye bağlanır. Daha sonra sıcak jel konup, soğuması beklenir. Bu koşullarda demir korozyona uğramadığından demir bölgesi kırmızı renkli olur. Bazı koşullarda çinko üzerinde yerel kırmızı noktalar gözlenir. Bunun nedeni oksijen derişiminden kaynaklanan demir-çinko galvanik korozyonudur.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 20 ELEKTROT POTANSİTELİNİN KOROZYONA ETKİSİ

Burada amaç, çözeltideki bir iyonun daha aktif bir metal ile elektron alışverişine girip girmeyeceğini ortaya koymaktır.

Deneyin Yapılışı

a) 250 cm^3 % 5 lik $CuSO_4$ çözeltisini 400 cm^3 lük behere koyup, içerisine bir demir veya karbon çeliğini daldırıp, örnek üzerinde bakır birikmesi olup olmadığını gözleyiniz.

b) % 10'luk HCl çözeltisine çinko levhayı daldırıp, çinkonun tepkimeye girmesiyle hidrojen çıkışını gözlemleyiniz. Örneği çözeltiden çıkarıp yüzeyini inceleyiniz.

c) % 10'luk HCl çözeltisine bakır levhayı daldırıp, herhangi bir tepkimenin olmadığını gözleyiniz. Bakır hidrojenden daha soy olduğundan, burada hidrojen çıkışı olmaz.

d) % 5'lik $AgNO_3$ çözeltisine bakır levhayı daldırıp, üzerinde gümüş birikmesini gözlemleyiniz. Bakır, gümüşten daha az soy olduğundan, bakır iyon halinde çözeltiye geçerken, bakır levha üzerinde gümüş birikmesi olur.

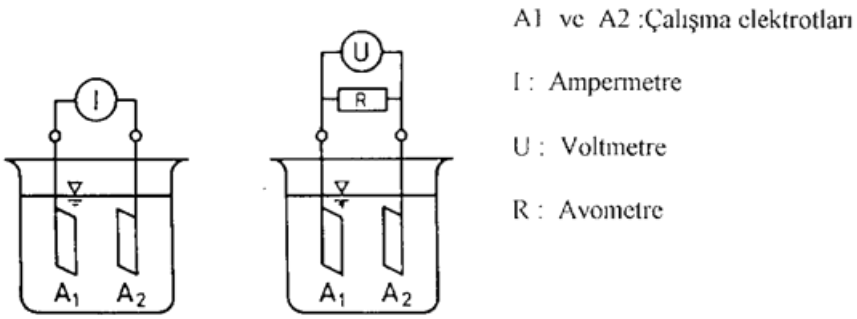
Deney No: 21 GALVANİK KOROZYON

Bu deneyde amaç, benzer olmayan iki metal arasında oluşan potansiyel farkının galvanik korozyona etkisini ortaya koymaktır.

Deneyin Yapılışı

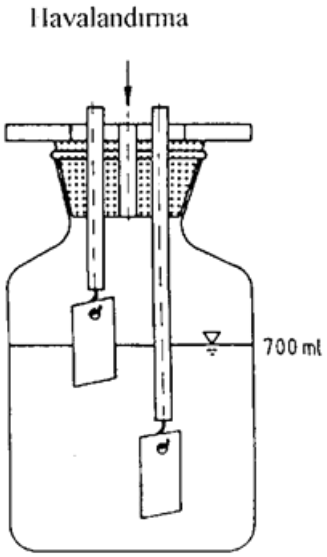
a) Behere % 3'lük NaCl çözeltisini koyup, çinko ve alüminyum levhaları daldırıp, milivoltmetreyle iki metal arasındaki potansiyeli ölçünüz (Şekil 7.8).

b) Aynı deneyi çinko ve bakır levha kullanarak tekrarlayınız. Ölçülen potansiyelin daha büyük olduğunu gözleyiniz. Ölçülen potansiyelin, devreden geçen akımın bakırı polarize etmesi ile küçüldüğünü göreceksiniz.



Şekil 7.8. Korozyon hücresinde akım ölçülmesi

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD



Şekil 7.9 Yüzey alanının korozyona etkisi

Deney No: 22 GALVANİK KOROZYONA ANOT VE KATOT ALANININ ETKİSİ

Bu deneyde amaç, katot malzemesinin yüzey alan büyüklüğünün, galvanik korozyona etkisini ortaya koymaktır (Şekil 7.9).

Deneyin Yapılışı

a) Cam boruyu behere yerleştirip, üzerine % 3 lük NaCl çözeltisini koyunuz. Çelik ve bakırı çözeltiye daldırıp, çözeltiden O_2 geçirimiz. Bir iki dakika sonra örnekleri ampermetreyle birleştirip (Çeliği negatif, bakır'ı ise pozitif uca bağlayın) devreden geçen akımı zamana karşı ölçünüz.

b) Deneyi daha büyük bir bakır levha ile tekrarlayıp, devreden geçen akımı yine zamana karşı ölçünüz.

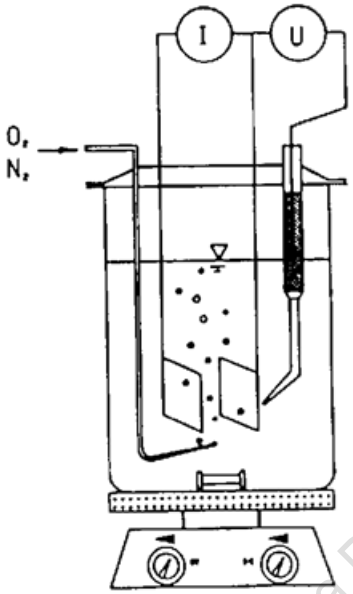
c) Oksijen geçişini kesip, her yarım dakikada bir olmak üzere 10 dakika süreyle devreden geçen akımı okuyunuz.

d) Çözeltiden yeniden oksijen geçirip, beş dakika süreyle devreden geçen akım değerlerini okuyunuz.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 23 OKSİJEN DERİŞİM HÜCRESİNDE KOROZYON

Burada amaç, metal yüzeyini saran çözeltideki farklı oksijen derişiminin, devreden geçen akıma etkisini görmektir (Şekil 7.10).



Şekil 7.10 Oksijen derişim korozyonu ile ilgili deney düzeneği

Deneyin Yapılışı

Agar Agar Jeli içeren % 3 lük NaCl çözeltisini tuz köprüsü olarak kullanılacak U borusuna doldurunuz. Bunun için 50 cm^3 kaynayan % 3 lük NaCl çözeltisinde 1,5 gram agar çözülüp, sıcakken U borusuna doldurulup soğumaya bırakılır.

Beherlere çözelti konduktan sonra, tuz köprüsü ile birleştirilir. Daha sonra yüzeyi temizlenmiş çelikler beherlere daldırılıp, mikroampermetreye bağlanıp devreden geçen akımlar okunur. Okunan akımlar zamanla azalarak sıfıra gider. Bu durumdan sonra, beherin birinde oksijen, diğerinde ise azot gazı geçirerek, ampermetreden geçen akımları tekrardan okuyunuz. Akımın yönünü ve hangi çözeltideki parçanın korozyona uğradığını not ediniz.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 24 DEMİR YÜZEYİNDEKİ PASİF FİLM

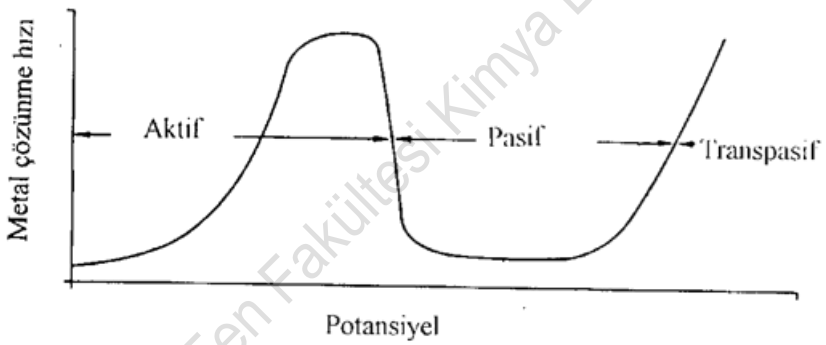
Bu deneyde amaç, pasif koşullardaki demirin korozyon direncini göstermektir.

Deneyin Yapılışı

a) HCl çözeltisini behere koyup, demir ve platini içerisine daldırıp, ikisi arasındaki potansiyel farkını okuyunuz. (demir HCl ortamında aktiftir)

b) Deneyi HCl çözeltisi yerine derişik HNO_3 çözeltisi koyarak tekrarlayınız. Potansiyel farkı çok daha küçüktür. Çünkü bu koşullarda demir pasiftir (Şekil 7.11). Dikkat ! Seyreltik HNO_3 olmaz.

c) Üç tane behere sıra ile su, derişik nitrit asit ve bakır sülfat çözeltisi doldurunuz. Ortası delinmiş demir parçasını cam çubuğa asıp derişik HNO_3 çözeltisine 30 saniye süreyle daldırıp, suyla yıkadıktan sonra, $CuSO_4$ çözeltisine daldırınız. Demir yüzeyinde bakırın ayrışmadığı görülür. Oysa derişik nitrik aside daldırılmamış demir $CuSO_4$ çözeltisine daldırılırsa, yüzeyde bakır ayrılır. Eğer derişik nitrik asit çözeltisine daldırılan demir çizilip, suyla dikkatlice yıkandıktan sonra $CuSO_4$ çözeltisine daldırılırsa demir yüzeyinde yine bakır ayrışır.



Şekil 7.11 Pasifleşebilen sistemlerde korozyon hızının potansiyele bağlılığı

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fiziksel Kimya ABD

Deney No: 25 ASİTLİĞİN KOROZYONA ETKİSİ

Burada amaç korozif ortam asitliğin metal korozyonuna etkisini görmektir. Bunun için kuvvetli (HCl) ve zayıf elektrolitler (asetik asit) içerisinde metallerin ölçülen korozyon hızlarını kıyaslamaktır. Bu amaçla demir, çinko, bakır, gibi metallerin 3N HCl ve 3N CH3COOH ortamındaki reaksiyon hızları belirlenip, birbiriyle kıyaslanacaktır. Kuvvetli asitlerde korozyon hızının daha büyük olduğu görülecektir.

Deney No: 26 İNHİBİTÖRLERİN KOROZYON POTANSİYELİNE ETKİSİ

Burada amaç inhibitörün metalin denge potansiyeline dolayısıyla korozyonuna etkisini göstermektir.

Deneyin Yapılışı

Bu amaçla aşağıdaki çözeltilerde, akımın fonksiyonu olarak katot potansiyelini ifade eden bir diyagram hazırlanır.

Çözelti 1: 2N HCl

Çözelti 2: 2N HCl + 50 gr/dm^3 kinolin

Kurşunu anot ve demiri katot olarak kullanılıp, bunların potansiyellerini bir referans elektroda karşı ölçünüz. Bu yolla kinolinin inhibitör olarak metal potansiyellerini hangi yönde değiştiğini gözleyiniz.

Deney No: 27 ATMOSFERİK KOROZYON

Çeşitli atmosfer koşullarında metallerin uzun süreli olarak korozyona uğraması, öğrenciler için daha enteresandır. Çünkü bu koşullarda metaller üzerindeki değişimi, zamana bağlı olarak görmek olanaklıdır.

Deneyin Yapılışı

Yüzeyleri çeşitli biçimlerde hazırlanmış olan, yumuşak çelik, dökme demir, alüminyum, bakır ve önemli diğer metaller, birkaç aylık zaman periyodunda atmosferik korozyona maruz bırakılır. Endüstri, kırsal, kurak tropikal atmosfer koşullarını kıyaslamak için, uygun test sürelerinde örnekler alınıp, üzerinde oluşan korozyon ürünleri elektrolitik olarak uzaklaştırılıp tartılır. Başlangıç kütlesi bilindiğinden korozyondaki kütle kaybı, bunlardan da korozyon hızı hesaplanır. Ayrıca örnek yüzeyleri incelenip, korozyon türü hakkında da fikir edinilebilir.

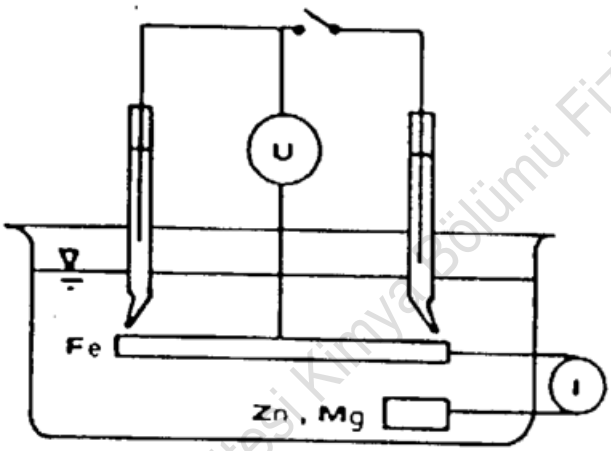
Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 28 KATODİK KORUMA

Katodik korumayla malzemenin korozyona karşı korunması, uygulaması yaygın olan bir yoldur.

Deneyin Yapılışı

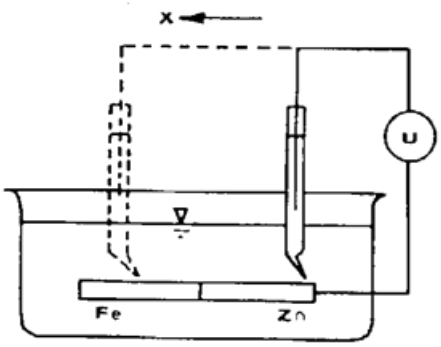
Çinko kaplanmış çiviyi tuzlu suya attığımızda, çivinin korozyona uğramadığı görülür. Çünkü daha aktif olan çinko korozyona uğrayıp, demirin korozyonunu önler (Şekil 7.12 ve 7.13). Burada iki metal (demir-çinko) ve tuzlu su bir pil oluşturur. Bu pilin katodu demir olup, bu nedenle demir çözünmez, yani korozyona uğramaz. Bu yolla demir malzemenin korunmasına, katodik koruma denir. Buna kurban edilen katodik koruma da denir. Demirin yerine daha aktif olan çinko tuzlu suyla tepkimeye girip korozyona uğrar.



Şekil 7.12 Galvanik anotlar yardımıyla katodik korumadaki akım ve potansiyelin ölçülmesi.

Kuru pile katodik koruma

Tuzlu suya daldırılan iki çiviyi bir kuru pile bağladığımızda kuru pilin (-) kutbuna bağlanan çivinin korozyona uğramadığı görülür. Burada kuru pilin (-) kutbu çiviye elektron sağladığından, çivi korozyona uğramaz. Bu yöntemle katodik korumaya ise dıştan akım verilerek katodik koruma denir.



Şekil 7.13 Yarısına kadar çinko kaplanmış alaşımsız çelikteki potansiyel değişimi

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Deney No: 29 KOROZYON HIZININ BELİRLENMESİ

Burada amaç metalin çözünme korozyon hızını belirlemektir. Korozyonda en önemli veri korozyon hızıdır. Bu ise daha once belirtildiği gibi çeşitli yollarla bulunabilir.

Ortamın bileşimi değiştirilerek korozyondaki azalma % inhibisyon olarak ifade edilip, bu ise aşağıdaki bağıntıdan yararlanarak hesaplanır.

Deney No: 30 ÇUKUR KOROZYONU

Deneyde amaç metal yüzeyinde oluşan çukurları gözle ve mikroskop altında gözlemek, çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerini, potansiyostatik yöntemle belirlemektir.

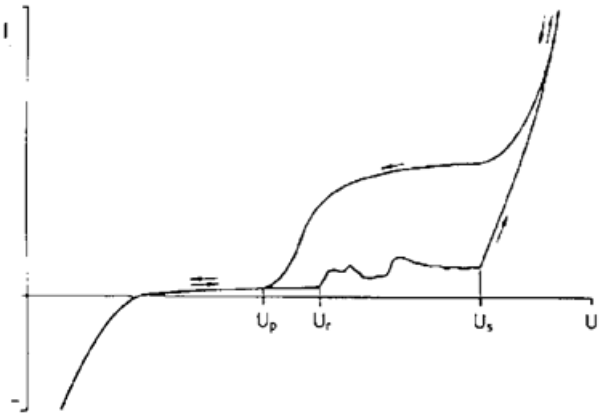
Deneyin Yapılışı

İki ayrı behere ise 10^{-3} M ve 10^{-1} M NaCl çözeltisi koyup, yüzeyi CCl_4 veya aseton ile temizlenmiş alüminyum levhayı daldırıp, 2-4 gün boyunca denge potansiyellerini bir referans elektroda karşı ölçüp, sonunda örnek yüzeyini inceleyiniz.

Başka behere ise 10^{-3} M NaCl + 0.1 M $NaSO_4$ çözeltisi koyup, alüminyum elektrodun ile potansiyostat yardımıyla geri dönüşümlü akım-potansiyel eğrilerini elde ederek çukur oluşma ve kritik çukur oluşma potansiyellerini belirleyiniz (şekil 14).

Aynı deneyi 0.1 M NaCl ortamında yaparak deney sonuçlarını birbiri ile kıyaslayınız.

Akım-potansiyel eğrisinde, pozitif yönde giderken akımın artmaya başladığı potansiyel çukur oluşuma, geri dönüş eğrisinde akımın hemen hemen sıfırlandığı potansiyel ise kritik çukur oluşumu potansiyelidir. Metali çukur korozyondan korumak için, kritik çukur oluşma potansiyelinden daha negatif potansiyelde tutmak gereklidir.



Şekil 7.14 Çeşitli potansiyel koşullarında belirlenen çukur korozyonu. Us: kararlı çukur oluşumu, Ur: yüzeyi pasifleşebilen, Up: çukurların pasifleşme potansiyeli.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

SORULAR

1) Korozyon neden önemlidir?
2) Referens elektroda bir örnek verip elektrot potansiyel ifadesini çıkarınız.
3) Korozyon nasıl önlenir?
4) Katodik korumayı anlatınız.
5) Atmosferik korozyonu anlatınız.
6) Topraktaki korozyonu anlatınız.
7) Korozyon hızı hangi yollarla bulunur?
8) Korozyonda anot ve katot bölgeleri nasıl bulunur?
9) Korozyonda katot büyüklüğü mü, yoksa anot büyüklüğü mü daha etkin olur?
10) Oksijen derişim pilini anlatınız.
11) Sulu ortamda korozyonu artıran etmenleri anlatınız.
12) Korozyon çeşitlerini anlatınız.
13) Potansiyel-pH diyagramını anlatınız.
14) Oksijensiz bir sulu ortamda pH'ı 7 ve iyon derişimi 10^{-3}M olan çinkonun korozyona uğrayıp uğramadığını bulunuz.
15) Sıcaklığın korozyon hızı üzerindeki etkisini açıklayınız.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

8. ADSORPSİYON

Deney No: 31 ÇÖZELTİDEN ADSORPSİYON

Deneyin Amacı

Burada amaç aktif kömür üzerinde asetonun sulu çözeltisinden adsorpsiyonu için 25°C'daki adsorpsiyon izotermini belirlemek ve adsorpsiyonun Freundlich eşitliğine uyup uymadığını araştırmaktır.

Kullanılan Cihazlar

250 cm^3'lük beher (3 adet), 250 cm^3'lük erlen (6adet), 25 cm^3'lük pipet (3 adet), 100 cm^3'lük balon joje (1 adet), 100 cm^3'lük mezür (2 adet)

Kullanılan Kimyasallar

0,2 M aseton çözeltisi, 1N NaOH çözeltisi, 0,1M iyot çözeltisi, 1N H_2SO_4 çözeltisi, 0,1N $Na_2S_2O_3$, %1'lik nişasta çözeltisi

Deneyin Yapılışı

Üzerinde daha önce adsorplanmış olan su v.s gibi maddelerin uzaklaştırılması için adsorplayıcı olarak kullanılacak aktif kömür sıcaklığı 100°C'a ayarlanmış bir etüvde en az 1 saat ısıtılmalıdır.

Önce 0,20 M sulu aseton çözeltisi hazırlanır. Bu çözeltiden alınan 2,5 cm^3 aseton çözeltisi içindeki aseton derişimi **Messinger yöntemi** ile hassas olarak belirlenir.

Messinger yöntemiyle aseton derişimi belirlenmesi şu şekilde yapılır: Bir erlen içine alınan 2,5 cm^3 0,2 M aseton ürerine 25 cm^3 1 N NaOH ile 40 cm^3 0,1 N iyot çözeltisi eklenir ve erlenin ağzı kapatılarak iyice çalkalanır. Aşağıda verilen toplam tepkimeye göre oluşan iyodoformun iyice çökmesini sağlamak amacıyla karanlıkta 10 dakika bekletilir.

Üç basamaklı tepkime mekanizması aşağıdaki gibidir.

$$3\mathrm{NaOH} + 3\mathrm{I}_2 \rightarrow 3NaI + 3IOH \tag{8.1}$$

$$\mathrm{CH_3COCH_3} + 3IOH \rightarrow \mathrm{CH_3COCl_3} + 3H_2O \tag{8.2}$$

$$\mathrm{CH_3COCl_3} + \mathrm{NaOH} \rightarrow \mathrm{CHI_3} + \mathrm{CH_3COONa} \tag{8.3}$$

$$\mathrm{CH_3COCH_3} + 4\mathrm{NaOH} + 3\mathrm{I}_2 \rightarrow \mathrm{CHI_3} + \mathrm{CH_3COONa} + 3\mathrm{NaI} + 3H_2O \tag{8.4}$$

İyodoform çöktükten sonra, karışımın üzerine 30 cm^3 1 N H_2SO_4 eklenir, Serbest haldeki iyodun aşırısı 0,1 N $Na_2S_2O_3$ ile geri titre edilir. Tepkime denklemi aşağıdaki gibidir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

$$I_2 + 2S_2O_3^{-2} \rightarrow S_4O_6^{-2} + 2I^- \qquad (8.6)$$

(8.4) denklemine göre 1 mol aseton 3 mol I_2 veya 6 eşmolar iyot ile tepkimeye girmektedir. Sisteme aşırı miktarda eklendiğinden dolayı, tepkimeye girmeden kalan iyodun miktarı, başlangıçta sisteme konan iyodun miktarından çıkarılarak tepkime sırasında harcanan yani aseton ile tepkimeye giren iyodun miktarı eşdeğer gram aşağıdaki eşitlikten bulunur.

n' (I_2, harcanan) = n' (I_2, başlangıç) – n (I_2, geride kalan)

n' (I_2, harcanan) = v (I_2) N (I_2) - v ($S_2O_3^{2-}$) N ($S_2O_3^{2-}$) (8.6)

Toplam tepkime denklemine göre asetonun 1 molü 3 mol ya da 6 eşdeğer mol iyot ile tepkimeye girmektedir. Buna göre aseton çözeltisinin c_1 ile simgelenen moleküleritesi (8.6) denklemi göz önüne alınarak yazılan asetonun molar miktarının iyotun eşmolar miktarına oranından aşağıdaki bağıntıdan bulunur.

n (aseton) / n' (I_2, harcanan) = c_1 (aset. çöz:) / n' (I_2, harcanan) = 1/6

c_1 = n' (I_2, harcanan) / 6 v (aset. çöz.) (8.7)

İyice kurutulmuş aktif kömürden 1 g tartılarak hacmi en az 100 cm^3 olan beherlerin içine konur ve üzerine 50 cm^3 0,2 M aseton çözeltisi ilave edilir. Ağzı iyice kapatılan erlen adsorpsiyon dengesi kurulana dek en az 1-2 dakika çalkalanır. Sonra süzülür ve çözeltide kalan asetonun bir kısmı süzgeç kağıdında adsorplanacağından dolayı süzüntünün ilk 10 cm^3'ü, atılır. Bir erlende toplanan geri kalan süzüntüden 2,5 cm^3 alınıp yukarıdaki yol izlenerek asetonun c_2 ile simgelenen denge derişimi belirlenir.

Aktif kömürün 1 gramında adsorplanan asetonun molar miktarı 50 cm^3 aseton çözeltisi içindeki asetonun molar miktarına eşit olup,

n = (c_1 – c_2) • 50/1000 (8.8)

eşitliğinden bulunur.

Başlangıçta derişimi 0,2 M olan aseton çözeltisinden alınan belli bir hacim, su ile 1,33; 2,00; 4,00 ve 8,00 katına seyreltilerek sırayla derişimleri 0,15 M; 0,10 M; 0,05 M ve 0,025 M olan 50 cm^3 'lük yeni çözeltiler hazırlanır.

Sırayla bu çözeltiler kullanılarak 1 g kömür üzerindeki adsorpsiyon deneyleri aynen yinelenir. İlk 10 cm^3 'ü atıldıktan sonra yeni aseton çözeltileri ile yapılan deneylerdeki süzüntülerden sırayla 5, 10, 15 ve 20 cm^3 alınarak iyot titrasyonu ile asetonun denge derişimine geçilir. Bu amaçla yukarıda türetilen (8.8) bağıntısı kullanılır.

Denge derişimleri belirlendikten sonra 1 g kömürde adsorplanan ve n ile simgelenen asetonun molar miktarına (8.9) bağıntısı ile geçilir.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

Sonuçların Değerlendirilmesi

Birim kütledeki aktif karbonda adsorplanan aseton miktarı, asetonun çözeltideki denge derişimine karşı grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi çizilir.

Adsorpsiyonun **Freundlich** denklemine uyup uymadığı irdelenir.

SORULAR

1) Adsorpsiyon ve absorpsiyon nedir? Aralarındaki farkları örnek vererek açıklayınız.
2) Fiziksel adsorpsiyon izotermlerini grafik çizerek açıklayınız.
3) Adsorpsiyon olayı neden ekzotermiktir?
4) Tek tabakalı (monomoleküler) ve çok tabakalı (multimoleküler) adsorpsiyon terimlerini açıklayınız.
5) Bildiğiniz adsorplayıcı maddeler nelerdir?
6) Bilim ve teknoloji de adsorpsiyonun yeri nedir?
7) Yarışmalı ve negatif adsorpsiyon ne demektir?
8) Langmiur ve Brunauer - Emmett - Teller (BET) izoterm denklemleri hakkında bildikleriniz nelerdir?
9) Özgül yüzey alanı, özgül gözenek hacmi ve gözenek boyut dağılımı tayinleri nasıl yapılır?
10) Heterojen katalizörler nasıl hazırlanır ve özellikleri nasıl belirlenir?

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD

KAYNAKLAR

BU elektronik föy, Fizikokimya Deneyleri (Yüksel Sarıkaya, Ankara Üniversitesi Basımevi, 2009) başlıklı föyün elektronik versiyonu olup, korozyon ve polimer kimyası konularına ilişkin teorik bilgi ve deneyler sonradan eklenmiştir.

1. Y. Sarıkaya, Fizikokimya Deneyleri, Ankara Üniversitesi Basımevi, 2009.
2. Y. Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Kitapevi, 2006.
3. M. Saçak, Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, 2010.
4. M. Saçak, Kimyasal Kinetik, Gazi Kitapevi, 2010.
5. E. Hetiz, R. Henkhaus ve A. Rahmel, Korrosionskunde im Experiment, Verlag Chemie, 1983.
6. Handbook of Corrosion Experiments, NACE.
7. Üneri, Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, 1998.

ÖNEMLİ NOT

Bu elektronik föyde sadece Korozyon ve Polimer Kimyası alanlarında özet şeklinde teorik bilgiler bulunmaktadır. Deneyleri yapacak öğrencilerimizin deney konusu ile ilgili teorik bilgileri mutlaka diğer kaynaklardan çalışarak laboratuvara gelmesi gerekmektedir. Aksi halde deney öncesi yapılacak olan sözlü sınavdan geçmeleri mümkün olmayacaktır.

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya ABD