**10 KARIŞIMLAR**

10.1 Çözeltilerin Doğası

10.2 Çözünme Olgusu

10.3 Çözünme ısısı

10.4 Sıcaklık ve Basıcın Çözünürlüğe Etkisi

10.5 Çözeltilerin Hazırlanması ve Derişimi

10.6 Hacimsel (Volumetrik) Analiz ve Eşdeğerlik Kuralı

10.7 Çözeltilerin Buhar Basınçları, Raoult Yasası, Kaynama Sıcaklıkları ve

Damıtma

10.8 Çözünenin Uçucu Olmadığı Çözeltilerde Buhar Basıncı Düşmesi

10.9 Buhar Basıcı Düşmesinin Yolaçtığı Olaylar

10.10 Ozmoz Olayı

**10.1 ÇÖZELTİLERİN DOĞASI**

Belli bir sıcaklıkta, bir çözünenin bir çözücü içinde en çok çözünebildiği derişime **çözünürlük** adı verilir.

Çözeltinin birim hacminde veya çözücünün birim kütlesinde çözünen madde miktarına **derişim** denir. Derişimin düşük olduğu çözeltilere **seyreltik çözelti**, yüksek olduğu çözeltilere ise **derişik çözelti** adı verilir. Çözeltinin çözünen ile doyduğu andaki derişimi çözünürlüğe eşittir. Doymuş çözeltinin elde edilmesi saf bir fazın ayrılmaya başlamasından anlaşılır.

**10.2 ÇÖZÜNME OLGUSU**

Apolar moleküller (kovalent bağlı moleküller) arasındaki çekim kuvvetleri yalnızca London kuvvetleridir. Olar moleküller (iyonik ve polar kovalent bağlı moleküller) arasındaki dipol-dipol kuvvetleri en az London kuvvetleri kadar etkindir. Güçlü dipol-dipol kuvvetleri yanında, hidrojen balarından olayı da moleküller arasında güçlü çekim kuvvetleri doğabilir.

Apolar ve polar maddeler genellikle birbirleriyle karışmazlar. Polar-polar ve apolar-apolarda çözünür.

**10.3 ÇÖZÜNME ENTALPİSİ**

Eğer bir çözünen bir çözücü içinde çözünürse ısı lışverişi gözlenebilir. Son derişime bağlı olarak bir mol madde çözündüğünde gözlenen gerçek ısı alışverişine **çözünme entalpisi (ısısı)** denir. Çözünme entalpisi kulanılan çözücünün miktarına bağlıdır. Çözünme süreci iyonlaşma ve iyonların hidratlaşması olmak üzere iki aşamalıdır. Birinci aşamada iyonlaşma için ısı alan MX bileşiği

MX(k) + Enerji → M+(g) + X-(g)

Şeklinde gaz halinde iyonlarına ayrışır, bu ayrışma için **kristal enerjisi**ne eşdeğer miktarda bir enerji gerekir. Oluşan iyonlar ikinci aşamada

M+(g) + X-(g) → M+(sulu) + X-(sulu) + Enerji

Şeklinde hidratlaşarak **hidratlaşma entalpisi** adını alan bir enerji açığa çıkar. O halde, çözünme entalpisi, ΔHçöz,

ΔHçöz = -Kristal enerjisi + Hidratlaşma entalpisi

olarak bulunabilir. Kristal enerjisi < 0 ve hidratlaşma entalpisi < 0 olduğuna göre çözünme süreci sırasında ısı alınacağını veya ısı verileceğini kristal enerjisinin ve hidratlaşma entalpisinin mutlak değerleri belirler.

**10.4 SICAKLIK VE BASINCIN ÇÖZÜNÜRLÜĞE ETKİSİ**

Aşırı katı çözünen ile doymuş çözelti arasında

Enerji + çözünen + H2O ⇔  Doymuş çözelti

dinamik dengesi yazılabilir.Böyle bir sisteme ısı verilmesinin etkisi ilk kez Le Chatelier tarafından konulan bir kural ile irdelenmiştir. Le Chatelier kuralına göre, dengede olan bir sisteme dışarıdan herhangi bir etki yapılırsa, sistem bu etkiyi azaltacak yöne kendiliğinden kayar. Buna göre, çözünürlük sisteminin ısıtılarak sıcaklığı yükseltilirse, daha fazla maddenin çözünmesiyle denge kendiliğinden sağa kayar. Eğer, sistem ısı çekilerek soğutulursa, çözeltiden bir miktar maddenin çökmesiyle denge kendiliğinden sola kayar. Çoğu iyonik maddelerin sudaki çözünürlükleri için bu doğru bir kuraldır.

Sıvı ve katı maddelerin sıvılardaki çözünürlüğüne basıncın etkisi çok azdır. Bununla birlikte basıncın yükselmesinden ve düşmesinden sıvı içindeki gazın çözünürlüğü çok etkilenir. William Henry’e göre, bir gazın bir çözeltideki çözünürlüğü, gazın kısmi basıncı ile artar. Henry Yasası, yalnızca seyreltik çözeltilerde ve düşük basınçlarda geçerlidir.

pi = Hi ci

bağıntısıyla verilir. Burada pi, gazın kısmi basıcı, ci, gazın çözeltideki derişimidir. Hi Henry sabiti olarak adlandırılır.

**10.5 ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI VE DERİŞİMİ**

Herhangi bir çözeltinin bir tanımdaki derişimi verilmiş ise diğer tanımdaki derişime hesaplama ile geçilebilir. Bazı derişim tanımlar :

1. Kütle kesri ve kütle yüzdesi
2. Mol kesri ve mol yüzdesi
3. Molalite
4. Molarite
5. Normalite
6. Çözeltilerin seyreltilmesi
7. **Kütle kesri ve kütle yüzdesi:** Çözünen maddenin kütlesinin çözeltinin toplam kütlesine oranı kütle kesri olarak tanımlanır ve genellikle a ile simgelenir. Kütle kesrinin 100 katına kütle yüzdesi denir.

Çözücü kütlesi m1, çözünen kütlesi m2 ise çözünenin a2 kütle kesri için,

a2=m2/(m1+m2)

eşitliği yazılabilir. Benzer eşitlik çözücünün kütle kesri, a1 için de yazılır veya kütle kesirlerinin toplamının 1 olması gereğinden dolayı, a1=1-a2 bağıntısından hesaplanır.

**b) Mol kesri ve mol yüzdesi :** Çözünen maddenin madde miktarının çözeltinin toplam madde miktarına oranı mol kesri olarak tanımlanır. Burada gaz çözeltilerindeki mol kesrini y, sıvı çözeltilerindekini ise x ile simgeleyeceğiz. Madde miktarları n1 ve n2 mol olan çözücü ve çözünen karıştırıldığında çözünenin mol kesri

x2 = n2/(n1+n2) = (m2/M2)/ [(m1/M1)+(m2/M2)]

bağıntısından hesaplanır. Mol kesri birimsiz bir büyüklüktür. Çözücünün mol kesri için de benzer bağıntı yazılabilir veya mol kesirlerinin toplamı 1 olacağından çözücünün mol kesri x1 = 1 - x2 bağıntısından da hesaplanabilir. Mol kesrinin 100 katı mol yüzdesi adını alır. Mol yüzdeleri toplamı da yüzdür. Çözeltideki bileşenlerden birinin mol kesri, diğer bileşenlerin kütle kesrine bağlı olarak aşağıdaki gibi formüllendirilebilir:

x2 = (a2/M2)/ [(a1/M1)+(a2/M2)]

a2 = m2/(m1+m2) = n2M2/( n1M1 + n2M2) = [n2M2/(n1+n2) ]/ [(n1M1+ n2M2)/(n1+n2)]

= x2M2/(x1M1 + x2M2)

**c) Molalite :** 1 kg (1000 g) çözücüde çözünen maddenin madde miktarına molalite denir ve genellikle m ile simgelenir. Buna göre, 1 m (molal) H2SO4 çözeltisi 1 mol yani 98 g H2SO4 maddesini 1000 g suda çözerek hazırlanır. Molal çözeltilerin son hacimlerinin önemi yoktur. Çeşitli maddelerin birer molal çözeltilerinin hacimleri farklı olduğu halde, xi mol kesirleri aynıdır. Eğer, n2 mol çözünen m1 kg çözücüde çözünürse, çözeltinin molalitesi

m = n2/m1

bağıntısıyla verilir. Çözücünün kütlesi g olarak alınırsa

m = (n2/m1) 1000

bağıntısı kullanılır ve çözünenin madde miktarı n2 = g2/M2 alınırsa

m = (m2/M2) (1000/m1)

bağıntısı yazılabilir; burada g2, çözünenin kütlesi (g) ve M2, çözünenin mol kütlesidir (g mol-1).

Çözeltinin kütle kesri a2 ise, 1 g çözeltide a2 g çözünen ve (1-a2) g çözücü olacağına göre molalite için

m = (a2/M2) [1000/(1 - a2)]

bağıntısı da yazılabilir.

**d) Molarite :** 1 dm3 (1000 cm3) çözeltide çözünen maddenin madde miktarına (mol sayısına) molarite adı verilir ve M ile simgelenir. Buna göre, 6M(molar) H2SO4 çözeltisi, 6 mol yani (6 mol) x (98 g mol-1) = 588 g H2SO4 maddesini hacmi 1000 cm3 olan özel bir balonda jojede önceden bulunan bir miktar su üzerine döküp karıştırarak ve çözülmesinden sonra damıtık su ile balon jojeyi 1000 cm3' lük hacim çizgisine doldurularak hazırlanır. Molarite tanımının çözeltinin toplam hacmine bağlı olduğuna dikkat edilmelidir.

Eğer, n2 mol çözünen v dm3 çözeltide çözünürse çözeltinin molaritesi

M = n2/v

bağıntısıyla verilir. Çözeltinin hacmi cm3 olarak alınırsa

M = (n2/v) 1000

bağıntısı kullanılır ve madde miktarı n2 = m2/M2 alınırsa

M = (m2/M2) (1000/v)

bağıntısı yazılabilir. M' nin birimi mol dm-3 olarak verilir.

 Çözünenin kütlesi m2, çözücünün kütlesi m1 ve çözeltinin yoğunluğu ρ olarak alınırsa çözeltinin hacmi, v = (m1 + m2)/ρ yazılabileceğinden molarite için

M = [m2/(m1 + m2)] 1000 ρ/M2 = 1000 ρ a2/M2

bağıntısı da yazılabilir.

**e) Normalite :** 1 dm3 (1000 cm3) çözeltide çözünen maddenin eşdeğer madde miktarına (eşdeğer kütlen sayısına) normalite denir. Genelleştirilirse, eşdeğer kütle, mol kütlesinin etki değeri dediğimi z sayısına bölünmesiyle bulunabilir;

e = M/z

z, asitlerde H+ sayısı, bazlarda OH- sayısı, tuzlarda, katyon ile anyonun değerlikleri çarpımı ve yükseltgen ve indirgenlerde alınan ve verilen elektron sayısı olarak bellidir, birimi ek/mol-1 olarak verilir. Buna göre, n2' eşdeğer madde miktarı, v dm3 çözeltide çözünürse çözeltinin normalitesi

N = n2'/v

bağıntısıyla verilir. Bir çözeltinin molaritesi ve normalitesi arasında aşağıdaki bağıntı yazılabilir :

M = N/z

**10.6 HACİMSEL (VOLUMETRİK) ANALİZ ve EŞDEĞERLİK KURALI**

Molaritesi M, normalitesi ise N olan çöeltinin v dm3 hacmindeki madde miktarları için sırayla;

 vM = n = örnek çözelti içinde çözünenin madde miktarı

 vN = n' = örnek çözelti içinde çözünenin eşdeğer madde miktarı

eşitlikleri yazılabilir. Derişimleri normalite olarak verilen çözeltiler arasında yürüyen reaksiyonlarda reaksiyona giren maddelerin eşdeğer kütle sayıları birbirine eşittir. Buna göre 1 ve 2 çözeltileri arasındaki tepkimede çözünenin eşdeğer madde miktarları için

n1' = n2'

v1N1 = v2N2

**10.7 ÇÖZELTİLERİN BUHAR BASINÇLARI (RAOULT YASASI)**

 **KAYNAMA SICAKLIKLARI ve DAMITMA**

Herhangi bir çözeltinin buhar basıncı bileşenlerin buhar basınçları toplamına eşittir. Karışma sırasında ısı alışverişi ve hacim değişmesi görülmeyen sistemlerde kısmi buhar basınçları iki ayrı yoldan hesaplanabilir. Birincisi, gaz karışımlarını incelerken öğrendiğimiz Dalton'un kısmi basınçlar yasası, ikincisi ise bu kesimde inceleyeceğimiz Raoult yasasıdır. Sıvı-buhar dengesi kurulduğunda buhar fazındaki mol kesirleri y1 ve y2, sıvın fazdaki mol kesirleri ise x1 ve x2 olsun. Buhar fazının ideal gaz gibi davrandığını düşünerek, kısmi buhar basınçları,

 p1 = py1 (Dalton Yasası) p1 = p0x1 (Raoult Yasası)

 p2 = py2 p2 = p0x2

 Dalton ve Raoult denklemlerinin birbirine eşitlenmesiyle sıvı fazın bileşimi buhar fazının bileşimine,

p1 = py1 =$p\_{1}^{0}$x1

p2 = py2 = $p\_{2}^{0}$x2

eşitlikleriyle bağlanır.

**10.8 ÇÖZÜNENİN UÇUCU OLMADIĞI ÇÖZELTİLERDE BUHAR BASINCI DÜŞMESİ**

Çözünenin oldukça az olduğu seyreltik çözeltilerin Raoult yasasına uyduğunu söylemiştik. Benzer şekilde uçucu olmayan katıların çözünmesiyle elde edilen sereltik çözeltiler de Raoult yasasına uyarlar. Çözünenin buhar basıncı hemen hemen sıfıra yakın olduğundan, çözeltinin p toplam buhar basıncı, yalnızca çözücününü p1 kısmi basıcına eşit olur. Bu yüzden de çözeltinin buhar basıncı saf çözücünün buhar basıcına göre daha düşük olur.

Çözücüyü 1, çözüneni 2 ile indislediğimizde, çözeltinin p toplam buhar basınc, yalnızca çözelti üzerinde saf çözücünün p1 kısmi buhar basıncına eşit olacağından

P = p1 = p1o x1 = p1o(1-x2)

x2 = (p1o – p1)/p1o = Δp/p1o

bağıntıları yazılabilir.

Saf çözücü ile çözelti arasındaki Δp/p1o bağıl basınç düşmesi ölçülerek, çözücünün mol kütlesi M1, kütlesi g1, ve çözünenin kütlesi g2 biliniyorsa

(m2/M2)/[(m1/M1) + (m2/M2)] = Δp/p1o

Bağıntısından çözünenin mol kesri M2 belirlenebilir. Bu yöntem Raoult yasası ile mol kütlesi belirlenmesi yöntemi olarak bilinir.

 Çözünen taneciklerin derşimine bağlı olan fakat doğasına bağlı olmayan çözelti özelliklerine **kolligatif özellikler** adı verilir. Kolligatif özellikler, çözeltide bulunan ayrı ayrı taneciklerin derşimine bağlı olup, taneciklerin molekül, anyon veya katyon gibi farklı olan doğasından bağımsızdırlar.

**10.9 BUHAR BASINCI DÜŞMESİNİN YOLAÇTIĞI OLAYLAR**

Uçucu olmayan çözünen ile hazırlanan bir çözeltinin buhar basıcının saf çözücünün buhar basıncına göre düşük olması, çözeltinin;

Kaynama noktası yüselmesine,

Donma noktası düşmesine ve

Ozmoz olayına yol açar.

**10.10 OZMOZ OLAYI**

Çözücü- çözünen sisteminde saf çözünün birim hacminde çözeltinin birim hacmindekine göre daha fazla su molekülü vardır. Su moleküllerinin saf çözücüden çözeltiye doğru yarı geçirici zardan geçmeleri doğal bir eğilimdir. Sonuçta, çözelti seyrelecek ve çözelti kabının ince uzun boynu boyunca sıvı yükselecektir. Saf çözücüden çözeltiye çözücü geçişi olgusuna **ozmoz** adı verilir.

Saf çözücü düzeyi ve çözeltinin ince cam borudaki üst düzeyi arasında kalan yüksekliğe sıvı sütununun hidrostatik basıncına **ozmotik basınç** denir.

İdeal gaz denkleminden sezgi ile

∏v = nRT

Denklemi yazılmıştır. Burada Π ozmotik basıncı, n ise v hacmindeki çözünmüş madde miktarını göstermektedir.