

Deney 16: DONMA NOKTASI ALÇALMASI

Deneyin Amacı: Bir tanecik özelliği olan donma noktası alçalmasının bir çözeltideki çözünen madde miktarı ile nasıl değiştiğini incelemek

Temel Bilgiler

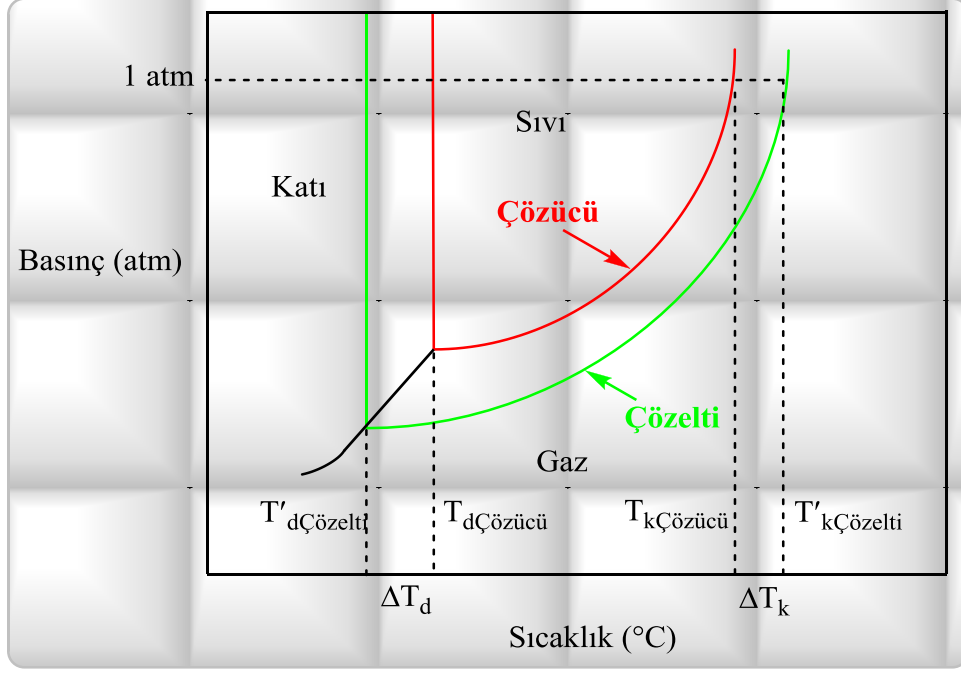
Çözeltilerin özellikleri saf çözücülerin özelliklerinden farklıdır. En çok kullanılan çözücü olan saf suyun 1 atmosfer basınç altındaki kaynama noktası (T_k) 100 °C'dir. Su molekülleri 100 °C'de, hava moleküllerinin uyguladığı basıncın üstesinden gelerek kaynamaya başlarlar. Sıvı fazdaki moleküller ile dengede bulunan gaz molekülleri, sıvı faz üzerine sıcaklıkla değişen belirli bir basınç uygularlar. “**Buhar basıncı**” olarak adlandırılan bu basınç sıcaklıkla artar, atmosfer basıncına eşit olduğunda ise sıvı kaynamaya başlar.

Her sıvı, molekülleri arasındaki mevcut moleküller arası çekim kuvvetine bağlı olarak belirli bir kaynama noktasına sahiptir. Su moleküllerinin birbirlerini kuvvetlice çekmelerinden dolayı suyun kaynaması için daha yüksek sıcaklıklar gereklidir. Suda çözünen moleküller ve iyonlar çözelti yüzeyindeki su moleküllerinin sayısının düşmesine, dolayısıyla sıvı fazdaki su moleküllerinin gaz fazına geçme eğilimlerinin azalmasına yol açar. Buhar basıncında düşüş demek olan bu olay tanecik özelliğindeki değişime bir örnektir.

Bir tanecik özelliği olan kaynama ve donma noktaları, çözeltideki çözünen/çözücü tanecik oranına bağlı olarak değişiklik gösterir. Çözücüye çözünen ilavesi aynı zamanda çözelti yüzeyindeki çözücü moleküllerinin sayısının düşmesine ve böylelikle çözücü moleküllerinin çözeltilerden uzaklaşma eğilimlerinin azalmasına sebep olur.

Bir sıvı soğurken, donma noktası (T_d) sıcaklığına inildiğinde, sıvı molekülleri bir katı kristal düzeni oluşturacak yeterli miktarda enerji kaybetmiş olurlar. Aynı işlemin tersi olan ısıtmada ise erime noktası sıcaklığına ulaşıldığında katı-sıvı faz değişimi görülür. Çözünen maddenin bir katı veya sıvı içerisinde çözünmesi, çözücü moleküllerinin kristallenme kolaylığını zorlaştırıcı yönde etki eder. Donma noktasının alçalmasına sebep olan etki, daha önce belirtildiği gibi tanecik özelliklerine bir başka örnektir. Şekil 16.1 bir çözücüye çözünenin ilave edilmesi ile kaynama noktasının bir

T_k' sıcaklığına kadar yükselmesini, donma noktasının ise bir T_d' sıcaklığına kadar düşmesini göstermektedir. ***Bu gözlemler çözünenin buhar basıncının ihmal edilebilir olduğu durumlarda geçerlidir.*** Bu tür etkide bulunan çözünenler genellikle katı maddeler olup uçucu olmayan çözünenler olarak bilinirler.



Şekil 16.1. Uçucu olmayan çözünenin saf çözücünün donma ve kaynama noktasına etkisi

Çözünenin uçucu olmadığı ve çözücü ile katı çözelti vermediği bir ideal çözeltinin saf çözücüye göre,

- ❖ Buhar basıncı düşmesi,
- ❖ Donma sıcaklığı düşmesi,
- ❖ Kaynama sıcaklığı yükselmesi,
- ❖ Osmoz olayı,

sayısal (koligatif) özellik taşımaktadır. Çözünen maddeden oluşan taneciklerin büyüklüğüne, şekline, cinsine, kimyasal yapısına ve yüküne bağlı olmayıp yalnızca sayısına bağlı olduğundan dolayı bu özelliklere **sayısal (koligatif) özellikler** adı verilmiştir.

Koligatif özellikler, yalnızca çözeltide bulunan ayrı ayrı taneciklerin derişimine bağlı olup, taneciklerin molekül, anyon veya katyon gibi farklı olan doğasından bağımsızdırlar. Örneğin 1 m (molal) sakkaroz çözeltisi ile 1 m üre çözeltisinin çözücü

aynı olmak koşulu ile kaynama noktası yükselmeleri ve donma noktası düşmeleri aynı olduğu halde, 1 m NaCl çözeltisinde bu değerler diğerlerinin iki katıdır. Çünkü 1 m NaCl çözeltisinde 1 mol Na^+ ve 1 mol Cl^- iyonu olmak üzere toplam 2 mol tanecik vardır. Yalnızca tanecik sayısına bağlı olan koligatif özellikler için 1 m NaCl çözeltisi 2 m sakaroz veya 2 m üre çözeltisinin etkisini gösterir. Çünkü üre ve sakkaroz moleküler (yani moleküller halinde) çözündüğünden 1 mol üre veya sakkaroz çözeltiye daima $6,02 \times 10^{23}$ tanecik verirler; halbuki NaCl iyonik (yani iyonlar halinde) çözündüğünden 1 mol NaCl çözeltiye $2 \times 6,02 \times 10^{23}$ tanecik verir. Eğer 1 m CaCl_2 , 1 m FeCl_3 ve 1 m $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ çözeltilerini göz önüne alırsak, 1 m üre ve sakkaroz gibi moleküler çözeltilerin göstermiş olduğu koligatif özelliklerin sırasıyla 3, 4 ve 5 katını gösterirler.

Donma noktasındaki azalma ve kaynama noktasındaki artışın büyüklüğü çözünenin mol kesrine bağlıdır. Seyreltik çözeltilerde çözünenin mol kesri molalite ile orantılı olduğundan aşağıdaki eşitlikleri yazabiliriz.

$$\Delta T_d = -K_d \times m_{\text{Çözünen}}$$

$$\Delta T_k = K_k \times m_{\text{Çözünen}}$$

ΔT_d - Donma noktası alçalması

ΔT_k - Kaynama noktası yükselmesi

m - Çözünen maddenin molalitesi

K_d - Molal donma noktası düşme sabiti (kriyoskopi sabiti)

K_k - Molal kaynama noktası yükselme sabiti (ebüliyoskopi sabiti)

T_d saf çözücünün donma noktası olmak üzere, çözeltinin donma noktası düşmesi $\Delta T_d = T - T_d$

Benzer şekilde T_k saf çözücünün kaynama noktası olmak üzere, çözeltinin kaynama noktası yükselmesi $\Delta T_k = T - T_k$ Bu eşitlik negatiftir.

K_d nin değeri erime noktasındaki erime entalpisine ve çözücünün mol kütlesine bağlıdır. K_k nin değeri de kaynama noktasında buharlaşma entalpisine ve çözücünün mol kütlesine bağlıdır. K_d ve K_k nin birimi $^{\circ}\text{Cm}^{-1}$ dir ve bunların değerlerini, 1 molal çözeltinin donma noktası alçalması ve kaynama noktası yükselmesi olarak düşünebiliriz. K_d ve K_k nin, bazı çözücüler için değerleri tabloda verilmiştir.

Tablo 16.1 Donma Noktası Alçalması ve Kaynama Noktası Yükselmesi Sabitleri

Çözücü	K_d (Kmol ⁻¹ kg _{Çözücü})	K_k (Kmol ⁻¹ kg _{Çözücü})
Su	1,86	0,512
Asetik asit	3,90	3,07
Benzen	5,12	2,53
Nitrobenzen	8,1	5,24
Fenol	7,27	3,56
Karbontetraklorür	29,8	5,02
Kloroform	4,68	3,63
Etilalkol	1,99	1,22

Kaynama noktası yükselmesi ölçülerek mol kütlesi (M_A) belirlenmesi yöntemine **ebüliyoskopi**, donma noktası düşmesi ölçülerek mol kütlesi (M_A) belirlenmesi yöntemine ise **kriyoskopi** adı verilir. ΔT_k ve ΔT_d molalite ile doğru orantılı, K_k ve K_d sabitleri de kullanılan çözücüler için sabit olduğundan;

$$\Delta T_d = -K_d \times m_{\text{Çözünen}} \Rightarrow m_{\text{Çözünen}} (\text{molalite}) = \frac{n_{\text{Çözünen}}}{V_{\text{kg çözücü}}} \rightarrow m/M_A$$

$$\Delta T_d = -K_d \times \frac{m}{M_A \times V_{\text{kg çözücü}}} \Rightarrow M_A = \frac{K_d \times m}{\Delta T_d \times V_{\text{kg çözücü}}}$$

M_A = Çözünen maddenin molekül ağırlığı

m = Çözünen maddenin ağırlığı

çözünen maddenin molekül ağırlığı bu şekilde bulunur.

Uygulamalar

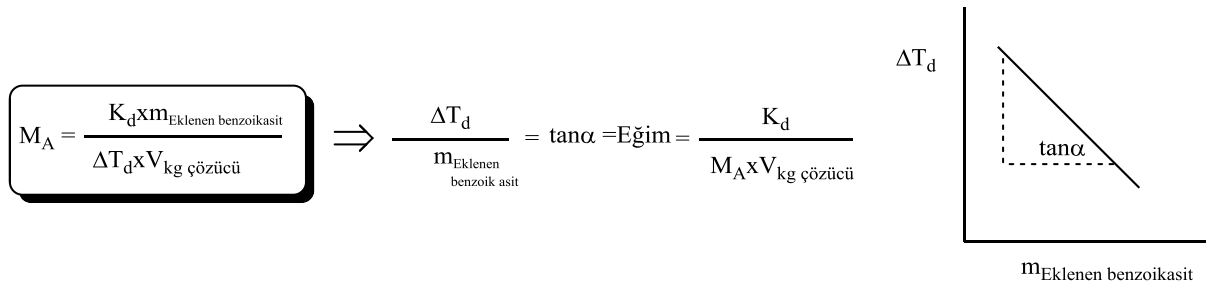
- ✓ Otomobillerde en çok kullanılan antifriz etilen glikoldür ($C_2H_4(OH)_2$). Otomobilin soğutma sistemine, hava koşullarına bakılmaksızın etilen glikol-su konması yararlıdır. Etilen glikol kışın donmayı önlediği gibi, yazın da kaynamayı geciktirerek otomobil motorunu korur.
- ✓ Limon ve narenciye yetiştiricileri donma olayları ile karşılaşır ve sıcaklığın $0^\circ C$ 'ın altına düşmesi halinde koruyucu önlem almaları gerekir. Meyvenin içindeki meyve suyunda çözünmüş maddeler donma noktasını bir yada iki derece düşürmeye yeterlidir. Üreticiler limonu portakaldan daha çok korumaları gerektiğini bilirler. Çünkü portakalda çözünen madde (şeker) derişimi limondan daha yüksektir.
- ✓ Evlerde dondurma yapılırken kullanılan soğutma karışımlarında ve kışın yollardaki buzlanmayı önlemede, NaCl gibi donmayı geciktirici maddeler kullanılır. NaCl donmayı $-21^\circ C$ kadar geciktirebilir. Bu sıcaklık NaCl çözeltilerinin en düşük donma noktasıdır.
- ✓ Propilen glikol ($CH_3CHOHCH_2OH$) uçaklar için tipik bir buzlanma önleyicisidir. Su ile seyreltilir, yüksek basınçta ve sıcak iken püskürtülerek uygulanır.

Gerekli aletler ve Kimyasal Malzemeler

400 mL'lik beher	Benzen
100 $^\circ C$ lik 0,1 $^\circ C$ aralıklı termometre	Benzoik asit
Metan tüpü	

Deneyin Yapılışı

Metan tüpü içersine 5 mL benzen konur. Tüp buz-tuz karışımı içersine daldırılarak benzenin katılaştığı sıcaklık (donma noktası) tespit edilir. Katı haldeki benzeni eritmek için su banyosu kullanılır. Tekrar sıvı hale geçen benzene her defasında 0,2 g benzoik asit ilave edilerek (toplamda 1,0 g benzoik asit)) çözeltilerin donma noktası kaydedilir. Okunan değerler tablo haline getirilir. Donma noktası alçalması ΔT_d değerlerine karşılık $m_{\text{Eklenen benzoik asit}}$ grafiği çizilir. Grafiğin eğiminden benzoik asitin moleköl ağırlığı bulunur.



Veriler :

İlave benzoik asit	Çözeltinin donma noktası (°C), T_d	Donma noktası alçalması (°C), ΔT_d
0,0 g
0,2 g
0,4 g
0,6 g
0,8 g
1,0 g

Değerlendirme Soruları:

- 1) Uçucu olmayan organik bir bileşiğin 1,2 gramı 60,0 g benzende çözündüğünde çözeltinin kaynama noktası 80,96 °C olduğu gözleniyor. Saf benzenin kaynama noktası 80,08 °C olduğuna göre çözünen maddenin molekül ağırlığını bulunuz. (Benzen için $K_k = 2,53 \text{ }^{\circ}\text{Ckgmol}^{-1}$)
- 2) 100 g siklohekzan içerisinde 2,95 g kükürt çözündüğünde çözeltinin donma noktası 4,18 °C oluyor. Saf siklohekzan 6,50 °C de donduğuna göre kükürt'ün moleküler formülünü bulunuz. (Siklohekzan için $K_d = 20,2^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$)
- 3) 1,00 L suyun -20 °C nin üstünde donmaması için ne kadar etilen glikol (1,2-etandiol; $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) ilave edilmelidir. ($K_{d(\text{H}_2\text{O})} = 1,86^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$)
- 4) C vitamini olarak bilinen askorbik asidin 22,0 gramı 100,0 g suda çözülerek hazırlanan çözeltinin donma noktası -2,33 °C'dir. Askorbik asidin molekül ağırlığını hesaplayınız. ($K_{d(\text{H}_2\text{O})} = 1,86^{\circ}\text{C kg mol}^{-1}$)
- 5) Lauril alkol Hindistan cevizi yağından elde edilir ve deterjan yapımında kullanılır, 5,00 g Lauril alkol 100,0 g benzende çözülerek hazırlanan karışımın kaynama noktası 80,78 °C'dir. Lauril alkolün molekül kütlesini hesaplayınız. (Benzen için $K_k = 2,53 \text{ }^{\circ}\text{Ckgmol}^{-1}$)