

# BÖLÜM 14: Çözeltiler ve Fiziksel Özellikleri

# İçindekiler

- 14-1 Çözelti türleri: **Bazı Terimler**
- 14-2 Çözelti Derişimleri
- 14-3 Moleküller Arası Kuvvetler ve Çözünme
- 14-4 Çözelti Oluşumu ve Denge
- 14-5 Gazların Çözünürlüğü
- 14-6 Çözeltinin Buhar Basıncı
- 14-7 Osmotik Basınç
- 14-8 Elektrolit Olmayan Çözeltilerin Donma Noktası Alçalması ve Kaynama Noktası Yükselmesi
- 14-9 Elektrolit Çözeltiler
- 14-10 Kolloid Çözeltiler

# 14-1 Çözelti Türleri: Bazı Terimler

- **Çözeltiler:** Homojen karışımlardır. Bileşimi ve özellikleri tek düzedir.
- **Çözücü:** Çözeltinin miktarca fazla olan halini (katı, sıvı, gaz) belirleyen bileşenidir.
- **Çözünen:** Çözücüye göre daha az miktarda bulunan çözelti bileşenidir.
- **Derişik Çözelti:** Çözünen madde ya da maddeleri daha çok miktarda içeren çözeltidir.
- **Seyreltik Çözelti:** Miktar olarak az çözünen madde içeren çözeltidir.
- **Alaşım:** Bir metalin çözücü olduğu katı çözeltilere denir.

# 14-2 Çözelti Derişimleri

**Derişim:** Verilen bir çözücüde ya da çözeltide bulunan çözünen miktarının bir ölçüsüdür.

**Kütle yüzdesi (m/m)**

**Hacim yüzdesi (v/v):**

- 100 mL çözeltide 25 mL metil alkol içeren çözeltinin derişimi: %25 Metil alkol-Su çözeltisi (*hacim/hacim*)

**Kütle/hacim yüzdesi (m/v):**

- 100 mL çözeltide 0,9 g NaCl içeren sulu çözeltinin derişimi: %0,9 NaCl (*kütle/hacim*)

# ppm, ppb ve ppt

- Çözeltilerde bir bileşenin kütle ya da hacim yüzdesi çok küçük ise, çözelti derişimini genellikle başka bir birimle belirtiriz:

ppm: milyonda bir (kısım)                      ( $\mu\text{g/g}$ ,  $\text{mg/L}$ )

ppb: milyarda bir (kısım)                      ( $\text{ng/g}$ ,  $\mu\text{g/L}$ )

ppt: trilyonda bir (kısım)                      ( $\text{pg/g}$ ,  $\text{ng/L}$ )

Not:  $1,0 \text{ L} \times 1,0 \text{ g/mL} = 1000 \text{ g}$

ppm, ppb ve ppt, m/m veya v/v olarak ifade edilir.

# Mol Kesri ve Mol Yüzdesi

$$\chi = \frac{i \text{ bileşenin miktarı (mol)}}{\text{Çözeltideki bütün bileşenlerin toplam miktarı (mol)}}$$

$$\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 + \dots + \chi_n = 1$$

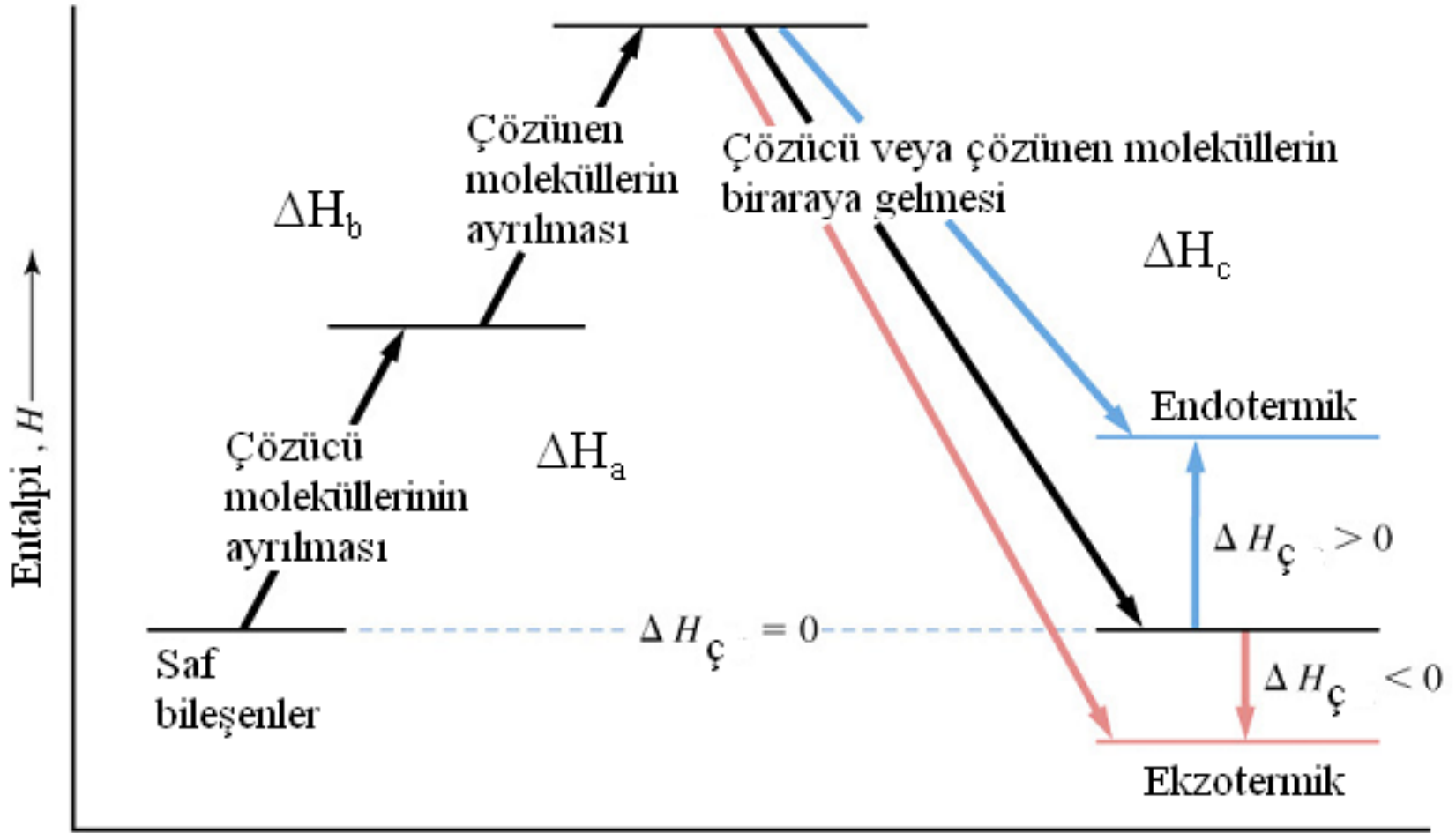
$$\% \text{ mol } i = \chi_i \times \% 100$$

# Molarite ve Molalite

$$\text{Molarite (M)} = \frac{\text{Çözünen miktarı (mol)}}{\text{Çözeltinin hacmi (L)}}$$

$$\text{Molalite (m)} = \frac{\text{Çözünen miktarı (mol)}}{\text{Çözücünün kütlesi (kg)}}$$

# 14-3 Moleküller Arası Kuvvetler ve Çözünme



Bazı çözeltiler oluşurken dışarıya ısı verir, bazıları çevreden ısı alır.  $\Delta H_a$  ve  $\Delta H_b$  pozitifken,  $\Delta H_c$  negatiftir.  $\Delta H_{\zeta}$  negatif yada pozitiftir.

$$\text{Çözünme entalpisi ; } \Delta H_{\zeta} = \Delta H_a + \Delta H_b + \Delta H_c$$



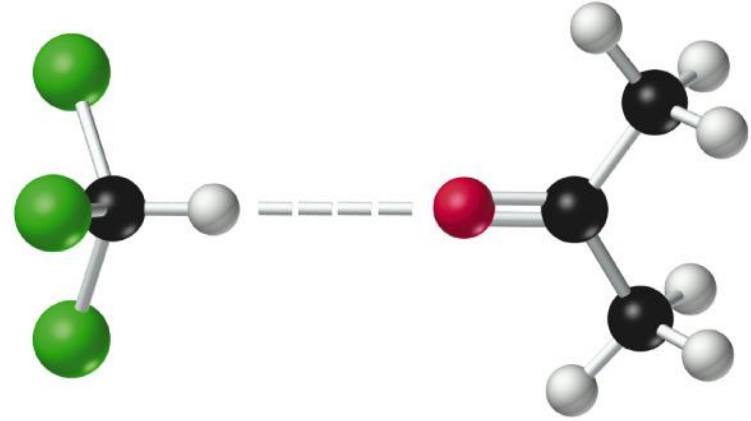
# Karışımlarda Moleküller arası Kuvvetler

Moleküller arası çekim kuvvetlerinin bağıl büyüklükleri için dört olasılık mevcuttur;

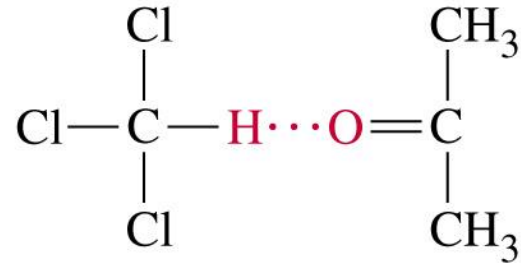
- 1) Moleküller arası çekim kuvvetleri yaklaşık aynı büyüklükteyse, moleküller gelişmiş güzel karışır. Sonuçta homojen karışım ya da çözelti oluşur. Böyle çözeltilere **ideal çözeltiler** denir ve entalpi değişimi sıfırdır,  **$\Delta H_{\text{ç}} = 0$** .
- 2) Farklı moleküller arasındaki çekim kuvvetleri, aynı tür moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinden fazla olursa yine çözelti oluşur, bunlar **ideal olmayan çözeltilerdir**. Çözünme işlemi ekzotermiktir,  **$\Delta H_{\text{ç}} < 0$** .
- 3) Çözünen ve çözücü arasındaki çekim kuvvetleri, aynı tür moleküller arasındaki kuvvetten biraz küçükse yine tam karışma olur, çözelti ideal değildir. Oluşum endotermiktir,  **$\Delta H_{\text{ç}} > 0$** .
- 4) Farklı moleküller arası çekim kuvvetleri benzer moleküller arası kuvvetlerden çok küçükse, bileşenler ayrı ayrı kalır, **heterojen karışım** oluşur. **<<BENZER BENZERİ ÇÖZER>>**

# İdeal Olmayan Çözeltiler

- Adhezyon kuvvetleri kohezyon kuvvetlerinden daha büyüktür.

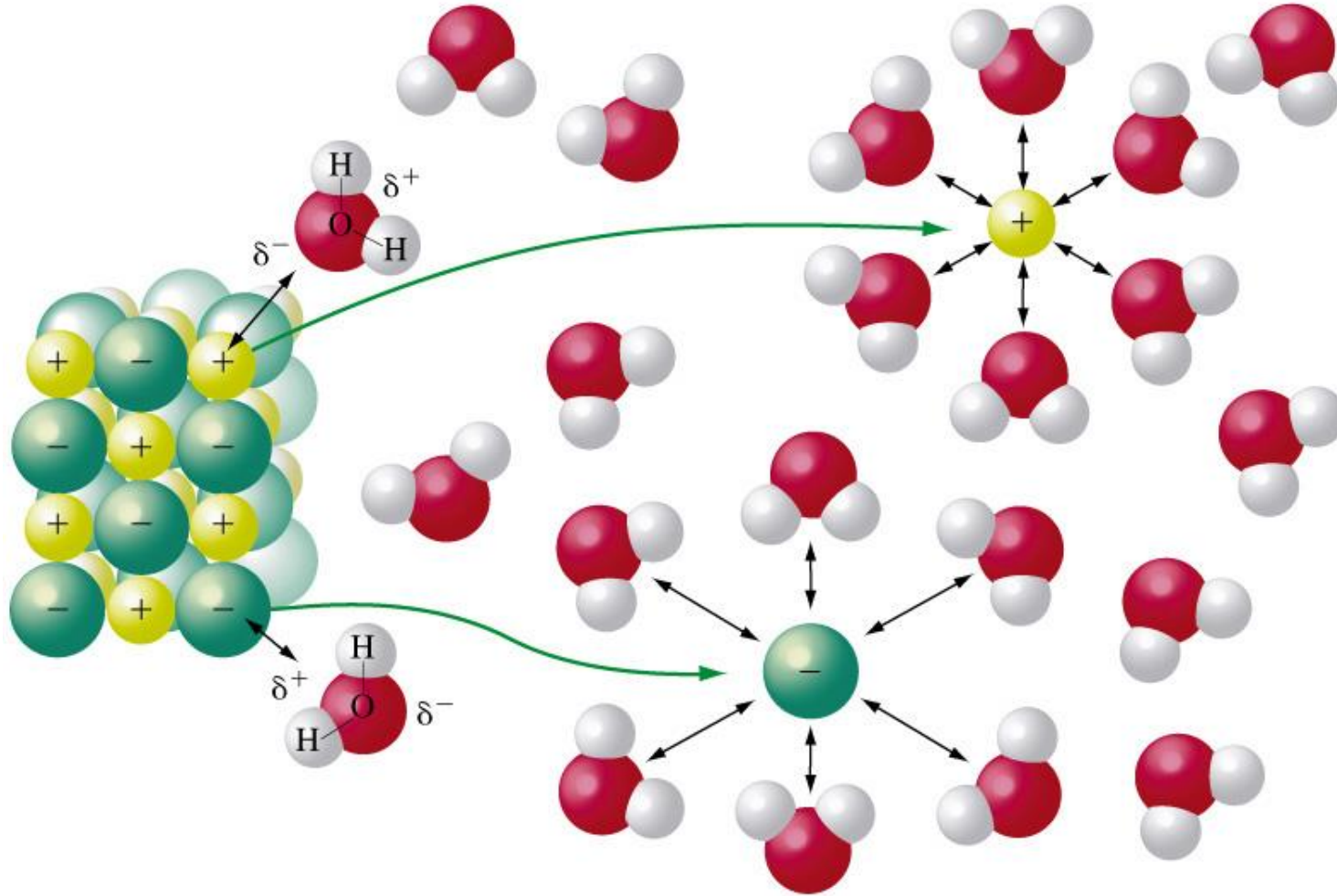


$$\Delta H_{\text{ç}} < 0$$



❖  $\text{CHCl}_3$  (kloroform) ve  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  (aseton) molekülleri arası hidrojen bağı, benzer moleküller arasından daha büyük çekim kuvvetine neden olur.

# İyonik Kristalin Suda Çözünmesi

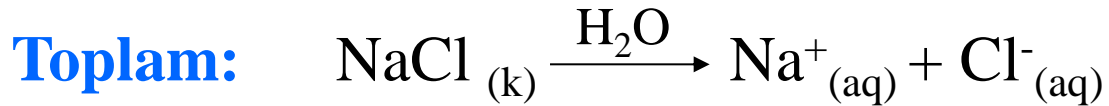
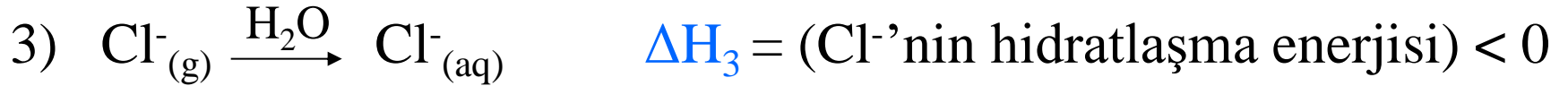
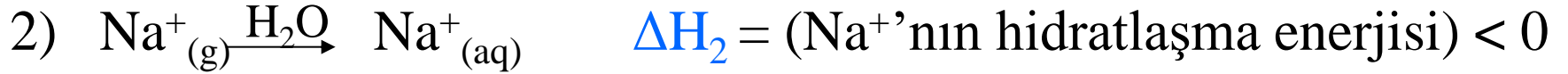


Çözünmenin temeli, su dipollerinin iyonik kristal yüzeyindeki iyonları sarması ve onları hidratlaştırmasıdır.

# Hidratlaşma Enerjisi

- İyonun etrafında su molekülleri ile sarılmasına **hidratlaşma** denir.
- İyonlar hidratlaştığı zaman enerji açığa çıkar.
- Hidratlaşma enerjisinin büyüklüğü, iyonik kristalden iyonları ayırmak için gerekli enerjiden daha büyükse, iyonik katı suda çözünür.

## NaCl'ün Suda Çözünmesi;



$$\Delta H_{\text{ç}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \sim +5 \text{ kJ/mol}$$

- Sodyum klorürün suda çözünmesi endotermiktir. Çözünebilir iyonik bileşiklerin çoğu (%95) endotermiktir.
- Aslında sodyum klorürün suda çözünmemesi gerekir.

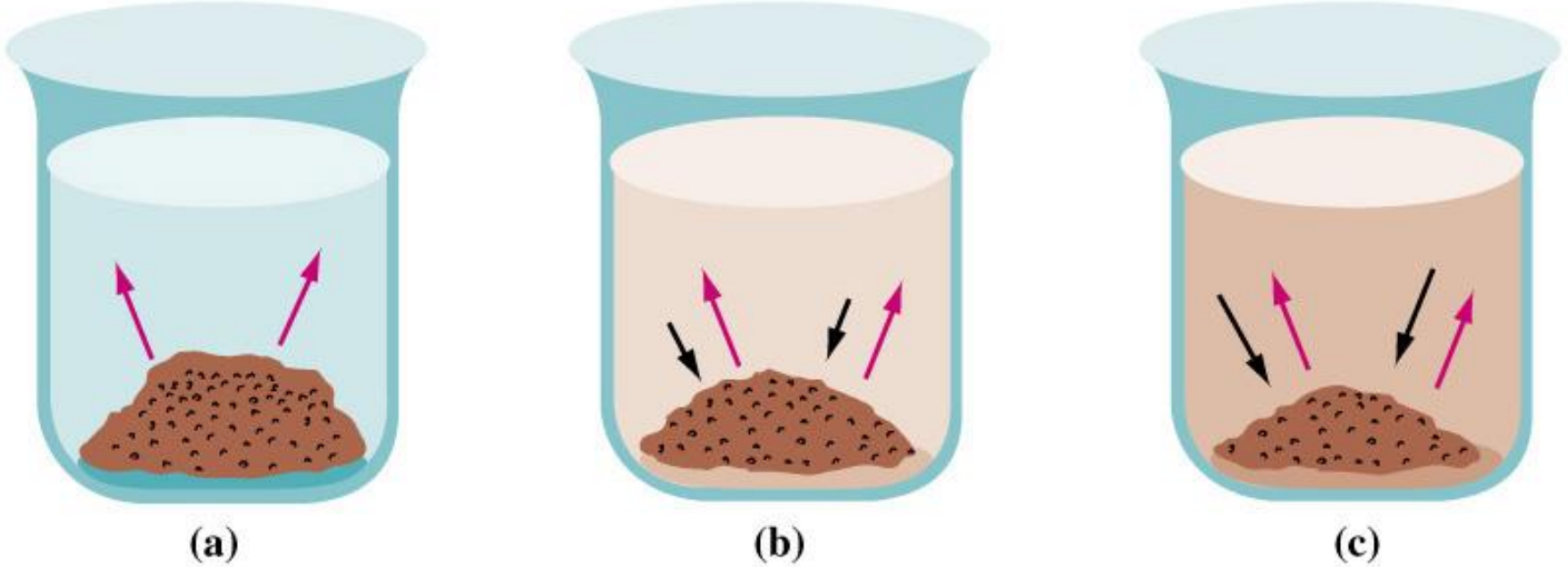
# Entropi

**Entropi**, atom, iyon ve molekül gruplarının olabildiğince düzensiz bir şekilde dağılma eğilimlerinin bir ölçüsüdür.

Bütün sistemler düzenli hale gelerek enerjilerini azaltmak (**entalpi azalması**) isterken, bir taraftan da en dağınık durumda bulunmak (**entropi artması**) isterler. Bir olay, bu iki etmenin bileşkesi uygunsa, **kendiliğinden** meydana gelir.

# 14-4 Çözelti Oluşumu ve Denge

## Doygun Çözeltinin Oluşması



Okların uzunlukları çözünme( $\uparrow$ )ve çökme ( $\downarrow$ ) hızlarını gösterir.

(a) Çözünen madde çözücü içine konduğu anda çözünme başlar.

(b) Bir süre sonra çökme hızı önemli bir değere ulaşır.

(c) Çözünme ve çökme hızları eşit olduğu zaman çözelti doygun hale gelir.

# Çözünürlük

Verilen bir sıcaklıkta normal olarak mümkün olan en fazla çözünen içeren çözeltiliye **doygun çözeltili** denir.

Verilen koşullarda çözebileceğinden daha az çözünen taşıyan çözeltiliye **doymamış çözeltili** denir.

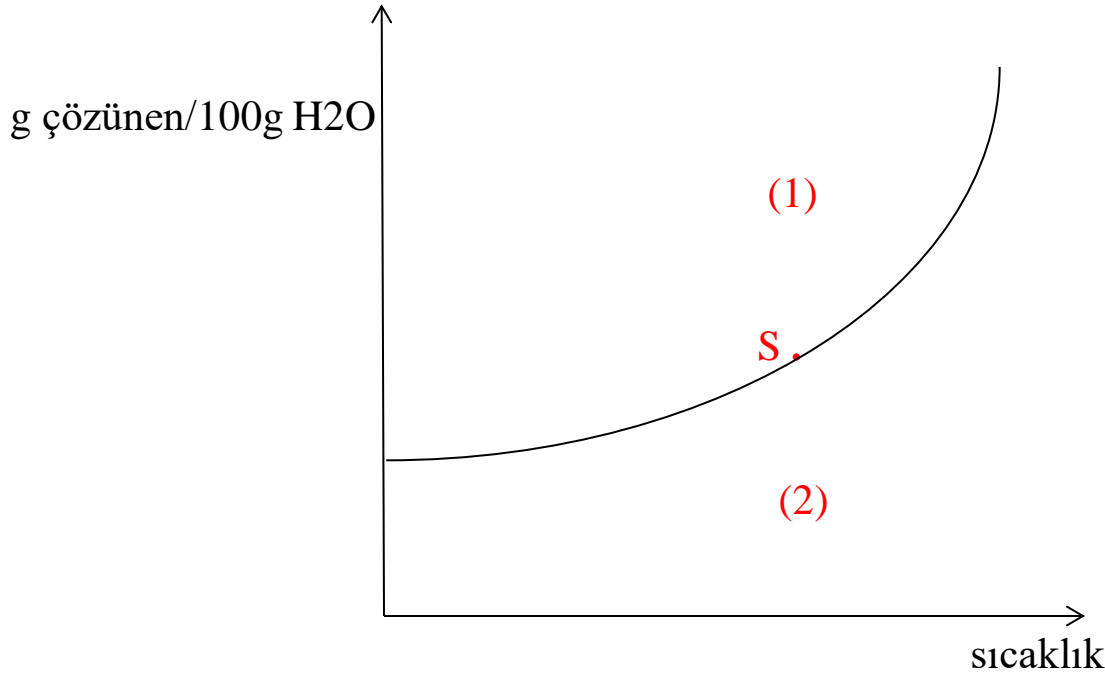
Doymuş bir çözeltiliden daha fazla çözünen içeren çözeltiliye **aşırı doymuş çözeltili** denir. Belli sıcaklıkta doymuş çözeltili daha fazla ısıtılarak (içinde daha fazla madde çözünür) aşırı doymuş hale getirilir. Soğutulduğu halde, içinde aşırı kristali olmamasından dolayı kristallenme olmayan doygun çözeltilidir.

Doygun çözeltilinin derişimine, verilen çözücü içinde çözünenin **çözünürlüğü** denir. Çözünürlük sıcaklıkla değişir. Çözünürlüğün sıcaklığa bağlılığını gösteren eğriye **çözünürlük eğrisi** denir.



# Çözünürlük Eğrileri

Çözünürlük molarite, kütle yüzdesi 100 g suda çözünen maddenin gramı gibi çeşitli yollarla ifade edilebilir. Bütün çözünürlük eğrilerinde ( $\text{KClO}_4$  da olduğu gibi) eğrideki (S) noktasında çözelti doygundur. Eğrinin (1) bölgesi de **aşırı doygun** (2) bölgesinde ise **doymamış çözelti** bulunur.



# 14-5 Gazların Çözünürlüğü



## Sıcaklığın Etkisi

- Çoğu gazın çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalır.
- Gazların organik çözücülerdeki çözünürlükleri *yüksek sıcaklıklarda daha fazladır.*
- Soygazların sudaki çözünme davranışları oldukça karmaşıktır. Bunların *çözünürlükleri sıcaklık arttıkça azalırsa da, belli bir sıcaklıkta minimuma indikten sonra, artmaya başlar.*

# Basıncın Etkisi

- Henry Yasası

Bir gazın çözünürlüğü gaz basıncıyla doğru orantılı olarak artar. Buna “Henry yasası” denir.

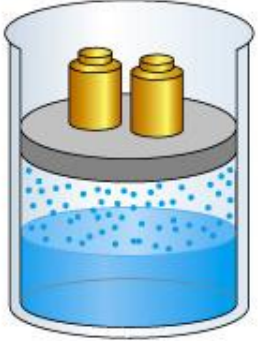
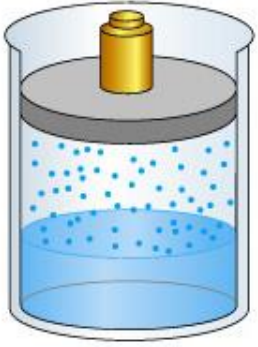
$$C = k P_{\text{gaz}}$$

**C:** Bir gazın belli bir çözücüde, sabit bir sıcaklıktaki çözünürlüğü.

$$k = \frac{C}{P_{\text{gaz}}} = \frac{23,54 \text{ mL}}{1,00 \text{ atm}} = 23,54 \text{ ml N}_2/\text{atm}$$

$$P_{\text{gaz}} = \frac{C}{k} = \frac{100 \text{ mL}}{23,54 \text{ ml N}_2/\text{atm}} = 4,25 \text{ atm}$$

# Henry Yasası



Çözünmüş gazın (rengin koyulaşması ile çözünmüş gazın derişimi artıyor) derişimi çözeltilinin üstündeki gazın basıncı (noktaların sıklaşması ile gazın basıncı artıyor) ile orantılıdır.



# 14-6 Çözeltilerin Buhar Basınçları

## Raoult Yasası

- Raoult, 1880'lerde bir çözünenin, çözücünün buhar basıncını düşürdüğünü buldu.
- *Raoult yasası*

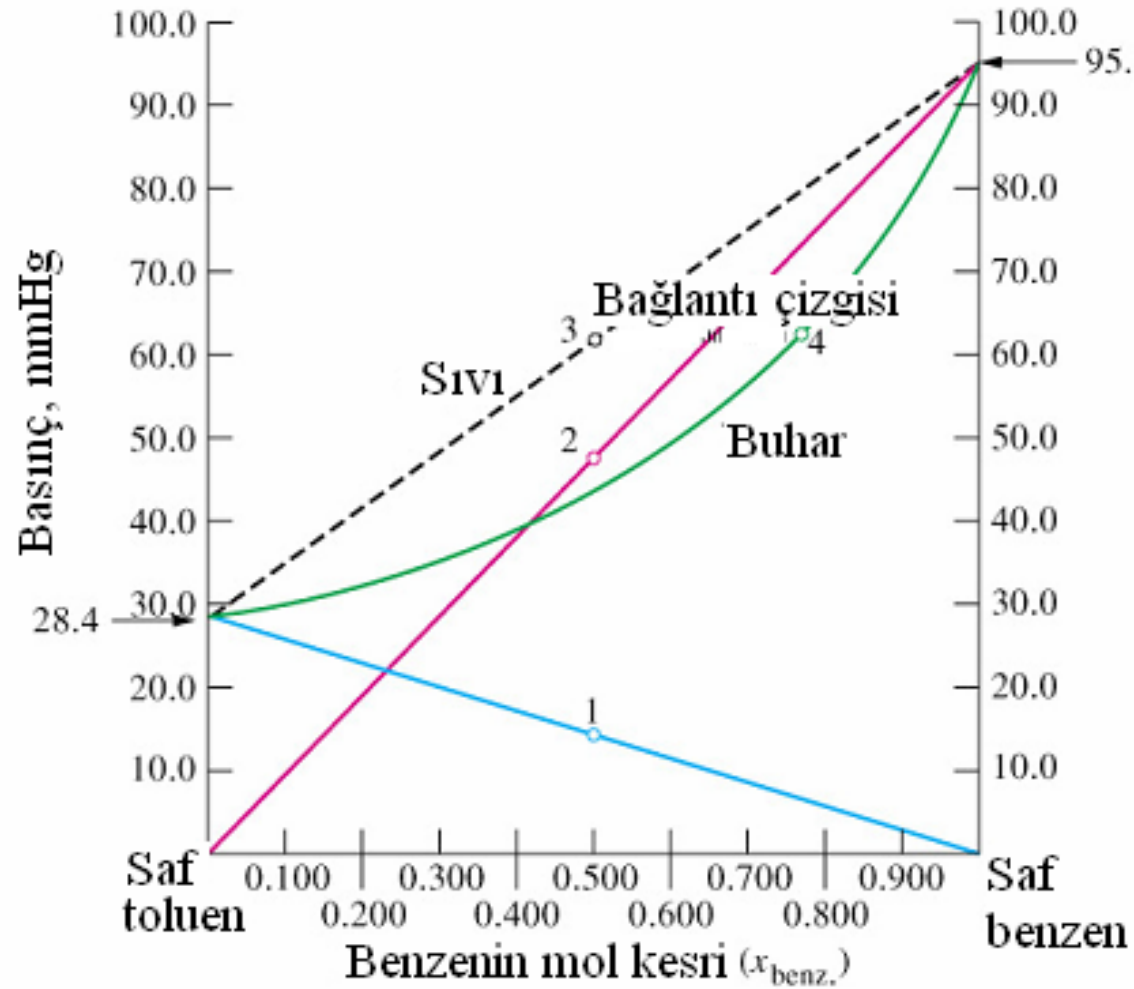
$$P_A = \chi_A P^\circ$$

$P_A$ : İdeal bir çözeltide çözücünün buhar basıncı,

$P^\circ_A$ : Verilen bir sıcaklıkta saf çözücünün buhar basıncı,

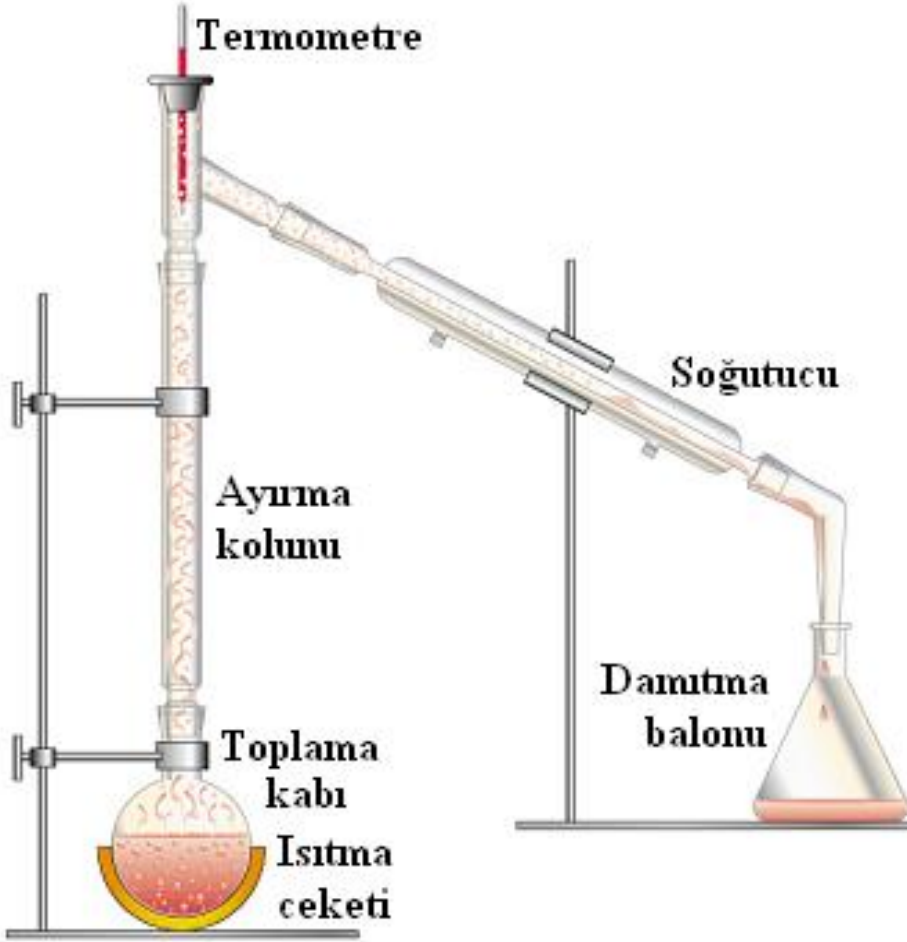
$\chi_A$ : Çözücünün çözeltideki mol kesridir.

# Sıvı-Buhar Dengesi: İdeal Çözeltiler



- Benzenin buhar basıncı
- Toluenin buhar basıncı
- - - - - Toplam buhar basıncı (ve sıvı bileşimi)
- Buhar bileşimi

# Ayrımsal Damıtma



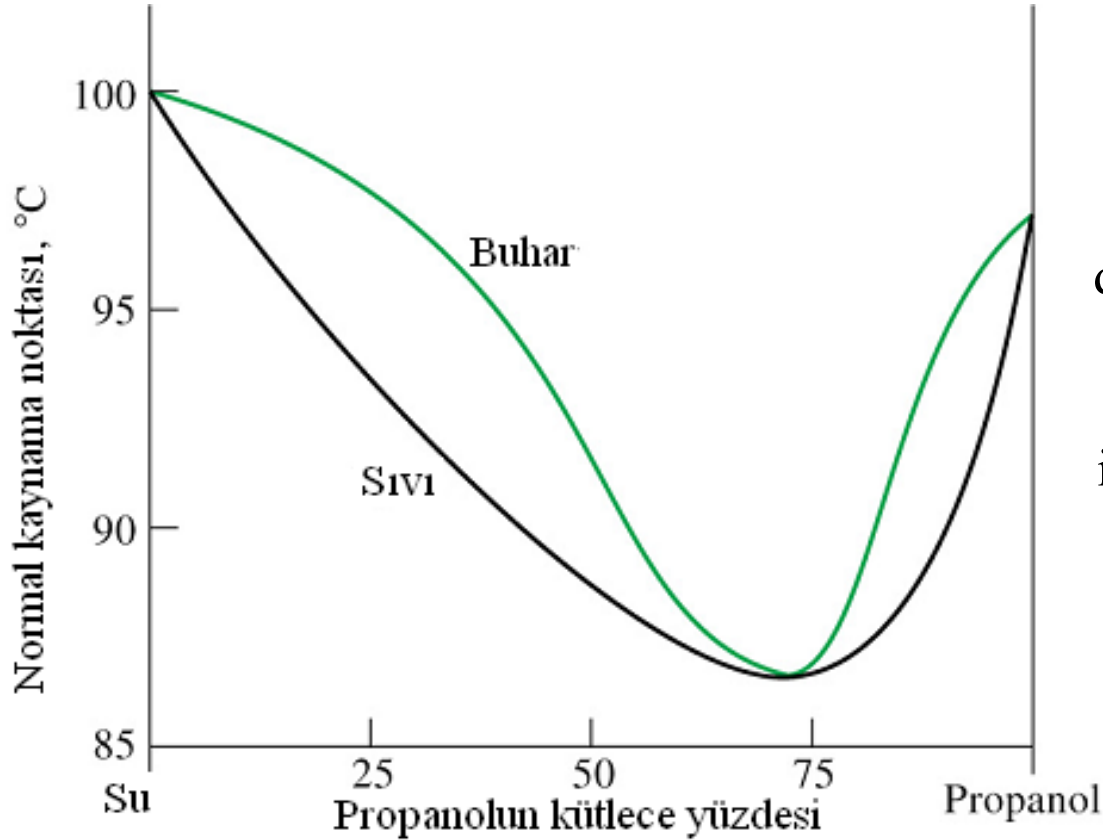
# Sıvı-Buhar Dengesi: İdeal Olmayan Çözeltiler

**Azeotrop**, sabit bir kaynama noktası bulunan ve sıvı ve buhar fazlarındaki bileşimi aynı olan çözeltilerdir.

**Azeotrop kaynama noktası**, bazı durumlarda, çözelti bileşenlerinden daha düşük (minimum kaynama noktası), bazı durumlarda daha büyük (maksimum kaynama noktası) olur.



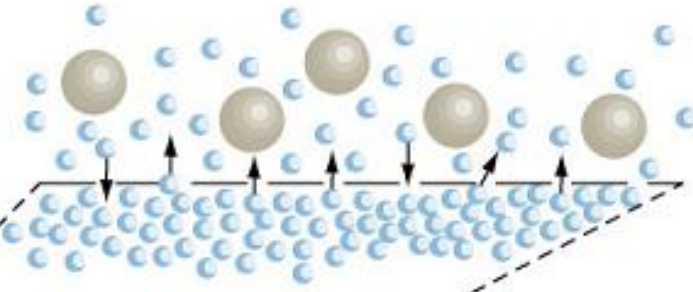
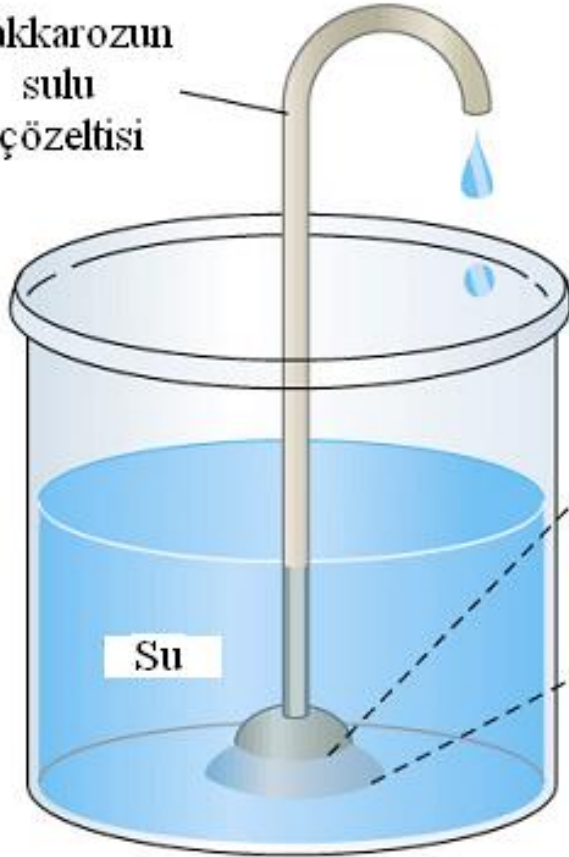
# Minimum Kaynama Noktalı Azeotrop



Propanolün sudaki kütlesi %71,69  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  çözeltisi, bu iki bileşenin diğer bütün çözeltilerinden daha düşük sıcaklıkta kaynar. Kütlece %71,69'dan daha düşük derişiminde alkol içeren bir çözeltinin ayrımsal damıtılması, son ürün olarak bir azeotrop ve su verir. Kütlece %71,69'dan daha fazla alkol içeren çözeltiler ise, ayrımsal damıtma sonunda azeotrop ve alkol verirler. Her durumda, azeotrop bileşimine ulaşılır.

# 14-7 Osmoz Olayı

Sakkarozun  
sulu  
çözeltisi



❖ Su molekülleri zarın deliklerinden geçer ve huni içinde bir basınca neden olur. Bu basınç çözeltinin seviyesini yükseltir ve üstten akmasını sağlar.

Bir süre sonra, borudaki çözelti seyrelir ve üstten akan çözelti yüzünden, saf su sakkaroz çözeltisine dönüşür. Zar tarafından ayrılan iki çözeltinin bileşimi yaklaşık eşit olduğunda sıvı akışı durur.

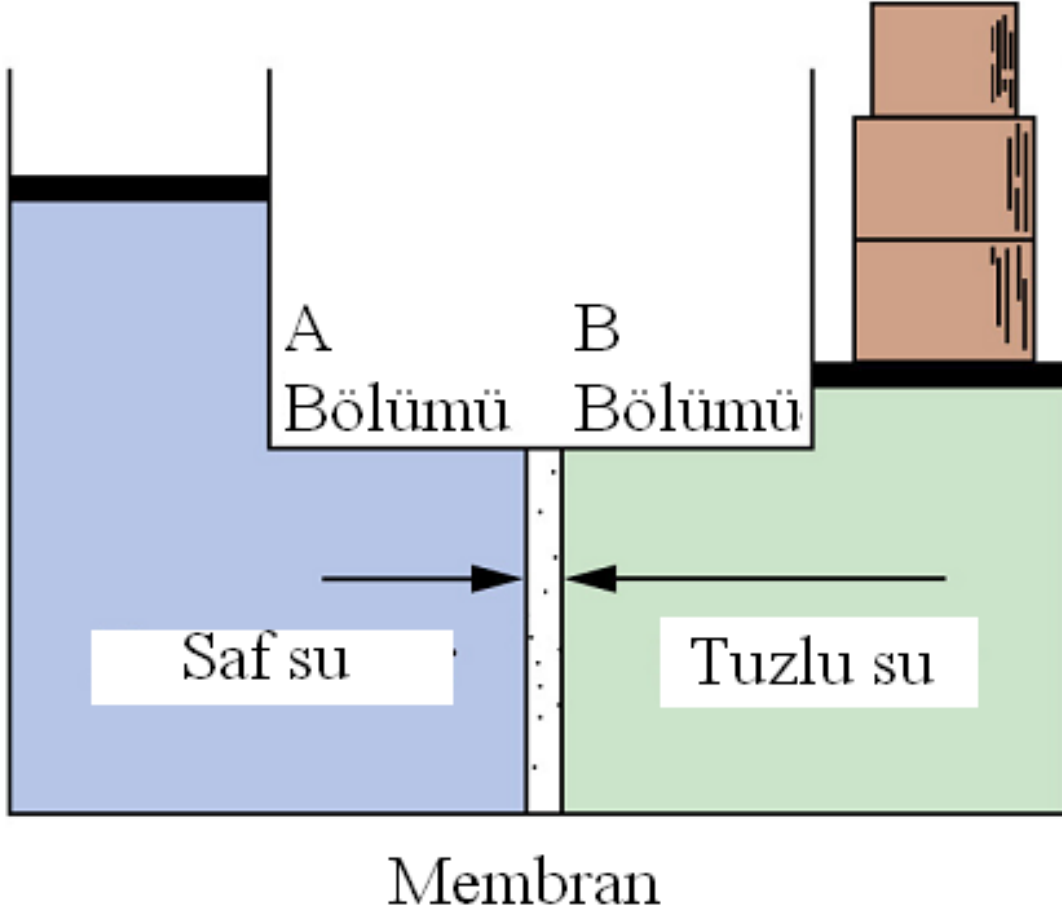
# Osmotik Basınç

Seyreltik çözeltilerin osmotik basınçlarının hesaplanması:

$$\pi V = nRT \quad \pi: \text{Osmotik Basınç}$$

$$\pi = \frac{n}{V} RT = M RT$$

# Ters Osmoz – Tuz Giderme



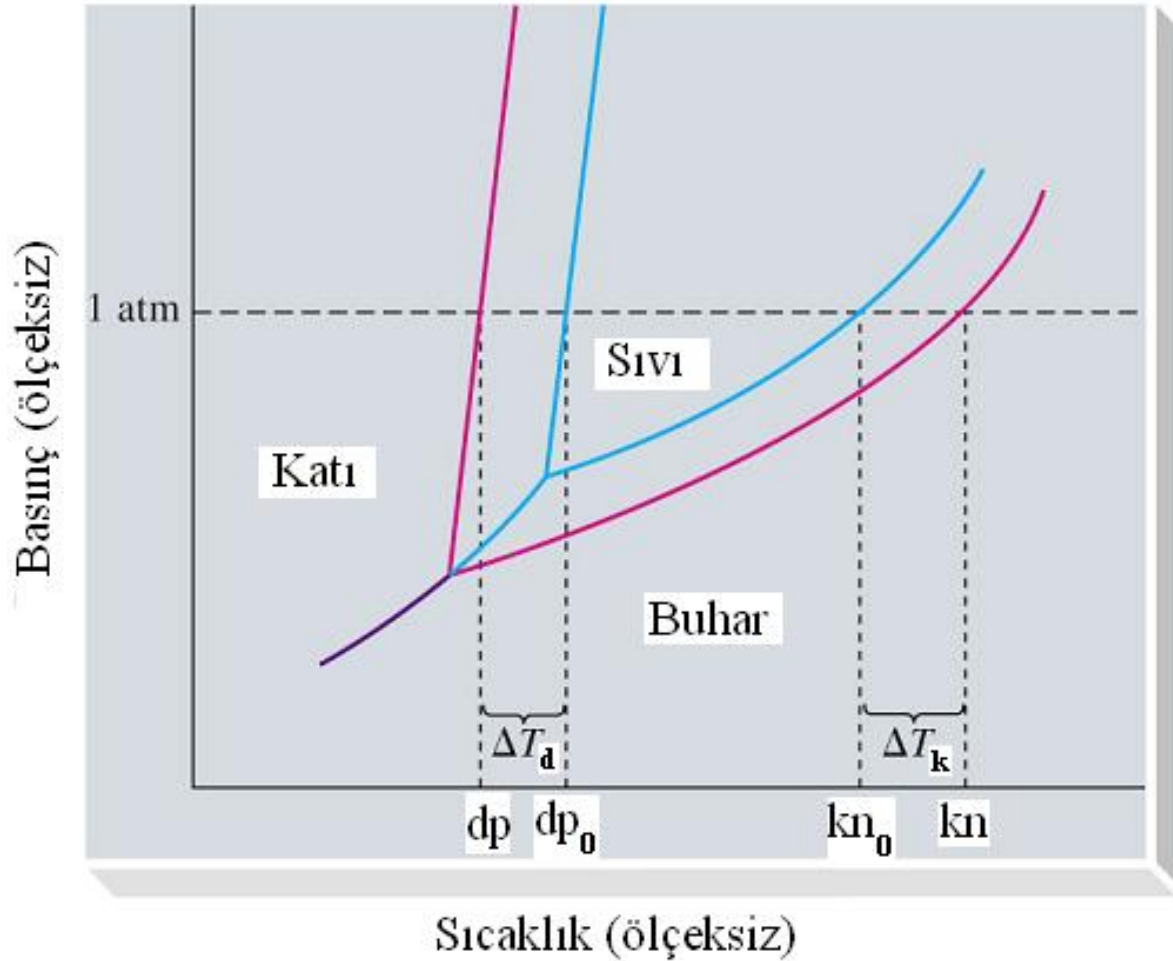
- Eğer B'ye osmotik basınçtan daha fazla bir basınç uygularsak, su moleküllerinin net geçişini ters yöne çevirmiş oluruz. Yani geçiş tuzlu çözeltilen saf suya doğru olur. Bu olaya “**ters osmoz**” denir.

- **Ters osmoz**, acil durumlarda içme suyu elde etmek için ya da kullanma suyu sağlamak için **tuzlu suyun tuzunu gidermekte** kullanılır.

# 14-8 Elektrolit Olmayan Çözeltilerde Donma Noktası Alçalması ve Kaynama Noktası Yükselmesi

- Uçucu olmayan bir çözünen, saf çözücünün buhar basıncını düşürür.
- Çözünen, saf çözücünün kaynama noktasını yükseltir (Ebülyoskopi).
- Çözünen, saf çözücünün donma noktasını düşürür (Kriyoskopi).
- Buhar basıncı düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması ve osmotik basınç, çözünen maddenin miktarına (tanecik sayısına) bağlıdır.
- Bu nedenle bu özelliklere **kolligatif (sayısal) özellikler** denir.
- Bu özelliklerden yararlanarak maddelerin **molekül kütleleri** tayin edilebilir.

# Buhar Basıncı Düşmesi



$$\Delta T_d = -K_d \times m$$

$$\Delta T_k = -K_k \times m$$

Mavi eğri saf çözücüye, kırmızı eğri çözeltiliye aittir.

# Buhar Basıncı Düşmesi

- Üç *mavi* eğri, saf çözücünün buhar basıncı, erime ve süblimleşme eğrileridir.
- Çözeltiden donan katı çözücünün süblimleşme eğrisi *mor* renkle gösterilmiştir.
- Grafik iki ön kabule göre çizilmiştir: Çözünen uçucu değildir, çözeltide donan madde saf çözücüdür. Bir çok karışım bu kabule çok iyi uyar.
- Çözeltinin buhar basıncı eğrisi (*kırmızı*), süblimleşme eğrisini, saf çözücününkinden daha düşük sıcaklıkta keser. Süblimleşme ve buhar basıncı eğrilerinin kesim noktasından başlayan katı-sıvı erime eğrisi de daha düşük sıcaklığa kayar.

# 14-9 Elektrolit Çözeltiler

- **Svante Arrhenius;**
  - 1903’de Nobel Ödülünü kazandı.
  - Katı maddelerde iyon bulunur ve bu katı maddeler suda çözündükleri zaman iyonlarına ayrışır.
  - HCl gibi bazı bileşiklerde ise iyon bulunmaz, ancak suda çözündükleri zaman meydana gelirler.
  - Her iki durumda da iyon oluşturmak için elektrik gerekmez.

0,0100 m üre çözeltisi ile 0,0100 m NaCl (aq) çözeltilerinin karşılaştırılması

$$\Delta T_d = -K_d \times m = -1,86^\circ\text{C m}^{-1} \times 0,0100 \text{ m} = -0,0186^\circ\text{C (üre)}$$

NaCl için donma noktası düşmesi:  $-0,0361^\circ\text{C}$ .



# van't Hoff

$$i = \frac{\text{ölçülen } \Delta T_d}{\text{beklenen } \Delta T_d} = \frac{0,0361^\circ\text{C}}{0,0186^\circ\text{C}} = 1,98$$

$$\pi = -i \times M \times RT$$

$$\Delta T_d = -i \times K_d \times m$$

$$\Delta T_k = -i \times K_k \times m$$