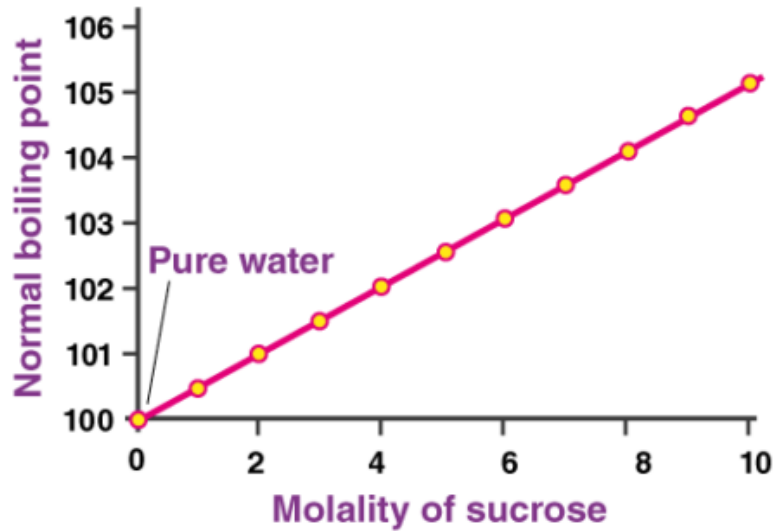


Ebölüyoskopi

Kaynama noktası yükselmesi, bir çözönen maddenin eklenmesi üzerine bir çözöcünün kaynama noktasındaki artışı ifade eder. Bir çözöcöye uçucu olmayan bir çözönen madde eklendiğinde elde edilen çözeltinin kaynama noktası saf çözöcününkinden daha yüksek olur. Örneğin, sodyum klorür (tuz) ve sudan oluşan bir çözeltinin kaynama noktası saf suyunkinden daha yüksektir.

Kaynama noktası yükselmesi maddenin koligatif bir özelliğidir ve çözönenin kimliğine değil, çözönen-çözöcö oranına bağılıdır. Bu, bir çözeltinin kaynama noktasındaki artışın, ona eklenen çözönen madde miktarına bağılı olduğı anlamına gelir. Çözeltideki çözönen maddenin konsantrasyonu arttıkça kaynama noktası yükselmesi de artar.



Yukarıda sakaroz ilavesi üzerine suyun kaynama noktasındaki yükselişi detaylandıran bir grafik verilmiştir. 1atm basınçta saf su 100°C'de kaynar. Ancak sudaki 10 molallik sakaroz çözeltisi yaklaşık 105°C'de kaynar.

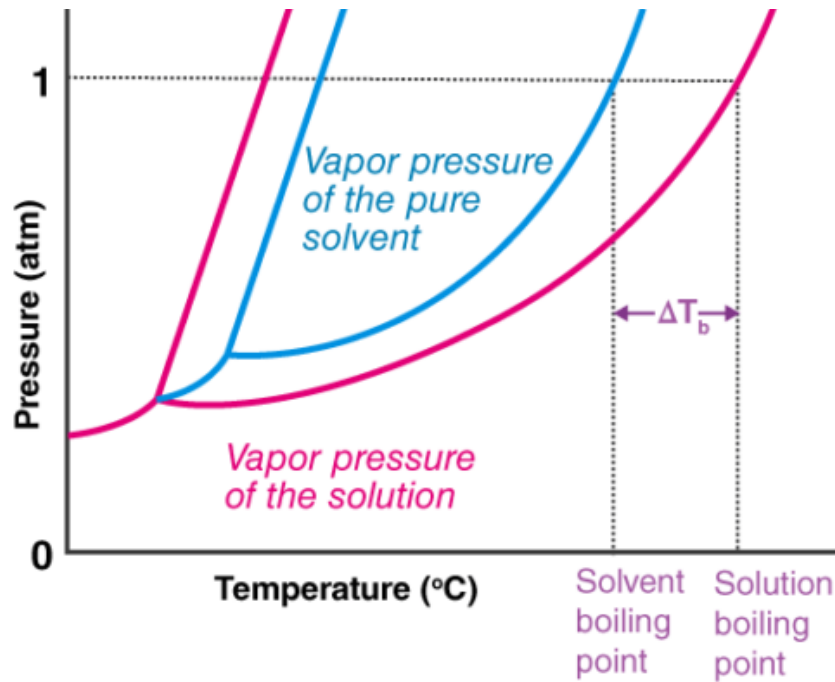
Bir sıvının kaynama noktası, buhar basıncının kendisini çevreleyen ortamın basıncına eşit olduğı sıcaklıktır. Uçucu olmayan maddeler kolayca buharlaşmaya uğramazlar ve çok düşük buhar basınçlarına

sahiptirler (sıfır olduğu varsayılır). Bir çözücüye uçucu olmayan bir çözünen madde eklendiğinde, elde edilen çözeltinin buhar basıncı, saf çözücünün buhar basıncından daha düşüktür.

Bu nedenle çözeltinin kaynaması için daha fazla miktarda ısı sağlanması gerekir. Çözeltinin kaynama noktasındaki bu artış kaynama noktası yükselmesidir. Eklenen çözünen maddenin konsantrasyonundaki bir artışa, çözeltinin buhar basıncında daha fazla bir azalma ve çözeltinin kaynama noktasında daha fazla yükselme eşlik eder.

Bir sıvının kaynama noktası aynı zamanda çevresinin basıncına da bağlıdır (bu nedenle su, çevre basıncının düşük olduğu yüksek rakımlarda 100°C'nin altındaki sıcaklıklarda kaynar).

Aşağıda bir çözeltinin kaynama noktası yükselişini detaylandıran bir basınç-sıcaklık grafiğı verilmiştir.



Burada ΔT_b çözeltinin kaynama noktasındaki yüksekliği temsil etmektedir. Grafikten –

1. Çözeltinin donma noktasının saf çözücününkinden daha düşük olduğu (donma noktası düşmesi) görülebilir.
2. Çözeltinin kaynama noktası saf çözücününkinden daha yüksektir.

Uçucu olmayan bir çözünen içeren bir çözeltinin kaynama noktası şu şekilde ifade edilebilir:

Çözeltinin kaynama noktası = saf çözücünün kaynama noktası + kaynama noktası yükselmesi (ΔT_b)

Kaynama noktasındaki yükselme (ΔT_b) çözeltideki çözünen maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır. Aşağıdaki denklemle hesaplanabilir.

$$\Delta T_b = K_b \times m \times i$$

Burada,

i: Van't Hoff faktörüdür

K_b ebullioskopik sabittir (Ebullioskopik sabit (K_b) genellikle $^{\circ}\text{C}/\text{molal}$ veya $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ cinsinden ifade edilir)

m çözünen maddenin molalitesidir.

Çözünen maddenin konsantrasyonu çok yüksek olduğunda bu formülün kesinliğinin azaldığını unutmamak önemlidir. Ayrıca bu formül uçucu solventler için geçerli değildir.

Çözünen maddenin ayrışma derecesi ve çözünen maddenin molar kütlesi, kaynama noktası yükselme formülü yardımıyla hesaplanabilir.

KISMEN KARIŞAN SIVILAR (FENOL-SU KARIŞIMININ İNCELENMESİ)

Gibbs Faz Kuralı tarafından önerildiği gibi, bir karışımı tanımlayan en önemli değişkenler basınç, sıcaklık ve bileşimdir. Tek bileşenli sistemler söz konusu olduğunda, kompozisyon önemli değildir, bu nedenle tipik olarak bir faz diyagramında yalnızca basınç ve sıcaklık tasvir edilir.

Bununla birlikte, iki bileşenli karışımlar için bileşim hayati öneme sahiptir, bu nedenle genellikle tasvir edilecek diğer değişkenin sıcaklık mı yoksa basınç mı olduğu konusunda yapılması gereken bir seçim vardır.

Sıcaklık-kompozisyon diyagramları, birçoğu çeşitli sıcaklıklarda ve bileşimlerde iki-fazlı bileşimler için olacak olan ikili sistemlerin tanımında çok kullanışlıdır.

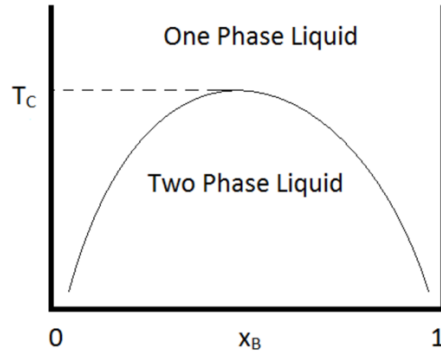
Karışma açısından incelendiğinde, iki sıvı madde için belirli bir sıcaklıkta 3 hal söz konusudur:

1. Birbiri ile tamamen karışabilir
2. Kısmen karışabilir
3. Hiç karışmayabilir

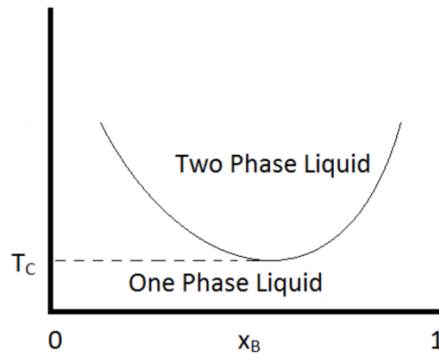
Kısmen Karışan Sıvılar

Sıvıların üzerinde iki-fazlı bir sıvı sistemi oluşturacağı bir dizi bileşim varsa, bir çift sıvı kısmen karışabilir olarak kabul edilir. Bu yaygın bir durumdur ve birinin polar, diğerinin polar olmadığı (su ve bitkisel yağ gibi) bir çift sıvı için genel durumdur. Organik kimya laboratuvarında yaygın olarak kullanılan bir diğer durum da dietil eter ve suyun birleşimidir. Bu durumda, karışmayan çözücülerdeki diferansiyel çözünürlük, iki fazlı sıvı sistemin, ayırıcı bir huni yöntemi kullanılarak çözünen maddeleri ayırmak için kullanılmasına izin verir.

Çoğu çözünen madde için olduğu gibi, çözünürlükleri sıcaklığa bağlıdır. Birçok ikili sıvı karışımı için, artan sıcaklıkla karışabilirlik artar. Ve sonra bir sıcaklıkta (üst kritik sıcaklık olarak bilinir), sıvılar tüm bileşimlerde karışabilir hale gelir. Bu tür bir davranışı gösteren ikili bir kombinasyon örneği, kritik sıcaklığın bir atmosferde yaklaşık 230 K olduğu metil asetat ve karbon disüfürdür (Ferloni ve Spinolo, 1974). Kritik sıcaklığı 293 K olan hekzan/nitrobenzen karışımları için de benzer davranış görülmektedir.



Oluşabilecek bir diğer durum, iki karışmayan sıvının belirli bir sıcaklığın altında tamamen karışabilir hale gelmesi veya daha düşük bir kritik sıcaklığa sahip olmasıdır. Bu davranışı gösteren bir çift bileşiğin örneği su ve trimetilamindir. Bazı madde kombinasyonları hem üst hem de alt kritik sıcaklık gösterir ve bu iki sıcaklık arasındaki sıcaklıklarda iki fazlı sıvı sistemler oluşturur. Davranışı gösteren bir madde kombinasyonuna örnek nikotin ve sudur.



Fenol-Su sistemi

Ayrıca çözünürlük sıcaklığa bağlı olduğundan belirli bir sıcaklıkta birbiri ile tamamen karışabilen iki sıvı madde, başka bir sıcaklıkta kısmen karışan iki madde olabilir.

Fenol-su sistemi, kısmen karışan sıvıların en güzel örneğini oluşturmaktadır. Su içine, normal sıcaklıklarda az miktarda fenol ilave edildiğinde, fenol su içinde çözünür ve tek fazlı homojen bir karışım elde edilir. Fenol ilavesine devam edildiğinde, belirli bir konsantrasyonda su fenole doyar ve karışım iki fazlı olmaya başlar Birbiri ile dengede olan bu fazlardan biri su, diğeri ise fenolce zengindir. Üst fazda fenolde su çözeltisi, alt fazda ise suda fenol çözeltisi vardır. Değişik oranlarda birbirleriyle dengede olan çözeltiler konjuge çözeltiler olarak bilinirler.

Sıcaklık arttıkça moleküller arası itme kuvvetleri yenilerek çözünürlük artmaya başlar, iki madde birbirleri içinde daha çok çözünür. İki fazlı bölge giderek daralır ve sonuçta tek bir noktaya indirgenir. İki fazın bir arada dengede bulunabildiği bu maksimum sıcaklığa sistemin “kritik çözünme sıcaklığı” dır. Bu sıcaklıktan daha yüksek sıcaklıkta olan bölgede fenol ve su birbiri ile tamamen karışırlar. Fenol-su sisteminin kritik çözünme sıcaklığı 65,85°C’dir.

Bu tür sıvı maddelerin çözünürlük eğrilerinin bulunması için kullanılmakta olan pek çok değişik yöntem bulunmaktadır. Bu denemede kullanılacak olan yöntemde belirli konsantrasyonlarda fenol-su karışımları hazırlanır ve her karışımın “Doyma Sıcaklığı” ölçülür. Bunun için deneme esnasında, farklı oranlarda fenol-su içeren tüplerin ısıtılarak iki ayrı fazlı fenol-su sisteminin tek faz haline geçtiği, diğeri bir deyişle birbiri içinde çözüldüğü sıcaklık bulunur; bu sıcaklık “Doyma Sıcaklığı” dır.

Bu eğrinin altında kalan herhangi bir noktada sistem çift fazlı, eğrinin dışındaki tüm noktalarda ise tek fazlıdır. "Kritik Çözünme Sıcaklığı" bu eğrinin maksimum noktasını oluşturur. Bu sıcaklığın üzerindeki bir sıcaklıkta bu iki bileşen her oranda birbiri içinde karışırlarken, bu sıcaklıktan daha düşük değerlerde birbirleri ile kısmen karışarak iki fazlı bir sistem oluştururlar.

