

## KOLLİGATİF ÖZELLİKLER

■ FİGEN TIRNAKSIZ

**K**olligatif özellikler temel olarak bir çözücünde çözülmüş bir maddeye ait iyon veya moleküllerin sayısına bağlı olup, *buhar basıncı alçalması, donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi ve osmotik basınç yükselmesi* şeklinde sınıflandırılmaktadır<sup>1,2</sup>. Bu bölümde, bir sıvı içinde çözülmüş katının oluşturduğu çözeltinin kolligatif özelliklerinden bahsedilecektir. Çözünen katının uçucu özellikte olmadığı ve çözelti üzerindeki buhar basıncının, sadece çözücü moleküllerinden kaynaklandığı kabul edilecektir.

### **Buhar Basıncı ve Buhar Basıncı Alçalması**

Bir kap içinde bulunan saf çözücünün molekülleri zamanla buharlaşır. Bunun nedeni, sıvı yüzeyinde bulunan moleküllerin kinetik enerjilerinin artmasıyla birbirleri arasındaki kohezyon kuvvetlerini aşan bir kuvvete sahip olmaları ve sıvıyı terketmeleridir. Buharlaşma arttıkça sıvının toplam kinetik enerjisi gittikçe azalır. Kapalı bir kaptaki çözücünün buharlaşması sıvı moleküllerinin tümü gaz fazına geçene kadar devam etmez. Buharlaşma olayı, sıvı faz ile buhar fazı arasında geçiş yapan moleküllerin sayılarının eşit olması durumunda durur. Gaz fazı, buharlaşan çözücü molekülleri ile doygun hale gelir ve bu buhar sıvı üzerinde sıcaklığa bağlı olarak basınç oluşturur. Bu basınca sıvının *buhar basıncı* denir. Zaman içinde sıvının yüzeyindeki boşluğa daha fazla gaz molekülü geçer ve bu moleküllerden oluşan buharın yaptığı basınç artar. Kaotik olarak hareket eden gaz moleküllerinin sayısının artması sonucu, kabın duvarları ile olan çarpışma sayısı artar. Moleküllerin çarpıştığı diğer bir yüzey de

sıvı yüzeyidir. Bu esnada düşük kinetik enerjili moleküller sıvı tarafından tutulur. Böylece sıvı yüzeyinde hem buharlaşma, hem de yoğunlaşma aynı anda görülmeye başlanır. Bu aşamada buhar fazı ile sıvı faz arasında bir denge oluşur; sıvı hacmi ile buhar basıncında herhangi bir değişiklik görülmez. Bu duruma sıvının, buhar fazı ile *dinamik denge* oluşturması denir<sup>3-5</sup>.

Sıvının buhar basıncı, moleküllerin sıvıdan ayrılıp buhar fazına geçebilme yeteneğine bağlıdır. Moleküller arası çekim kuvveti güçlü olan sıvılarda buhar basıncı düşük, moleküllerarası çekim kuvvetinin az olduğu sıvılarda ise, molekülün buharlaşması kolay olacaktır, buhar basıncı daha yüksek olacaktır. Bunun yanı sıra sıcaklığın artması da doğal olarak buhar basıncının artmasına neden olur.

Saf çözücünün buhar basıncı, çözeltinin buhar basıncından daha yüksektir. Çözücü içinde yabancı moleküllerin bulunması buhar basıncında azalmaya neden olur. Bunun nedeni, saf çözücüdeki molekül sayısının, çözeltideki çözücünün molekül sayısından daha fazla olmasıdır. Çözeltinin buhar basıncı, çözücü ile çözünenin kısmi buhar basınçlarının toplamıdır.

Uçucu olmayan bir katı, bir çözücü içinde çözüldüğünde, çözelti yüzeyinde çözücü moleküllerinden oluşan bir buhar oluşur.

Raoult yasasına göre, katı madde molekülleri çözücünün çözeltiyi buharlaşarak terketmesini zorlaştırır. Bu nedenle çözeltinin buhar basıncı, çözücünün buhar basıncından daha azdır. Bu azalma, çözünen madde moleküllerinin bağıl sayısı ile ilgilidir. İdeal çözeltiler için çözelti yüzeyindeki çözücü moleküllerinin oluşturduğu buhar basıncı ( $P_1$ ), saf çözücünün buhar basıncının ( $P_1^0$ ) çözeltideki çözücünün mol kesri ( $X_1$ ) ile çarpımına eşittir.

$$P_1 = P_1^0 X_1 \quad (6.1)$$

Çözeltiyi oluşturan her bir maddenin (çözücü ve çözünen) mol kesirleri toplamı 1'e eşittir. Bu durumda,

$$X_1 + X_2 = 1 \quad (6.2a)$$

veya

$$X_1 = 1 - X_2 \quad (6.2b)$$

yazılabilir. Burada  $X_1$ , çözücünün mol kesri,  $X_2$  ise çözünenin mol kesridir. Bu değerler aşağıdaki gibi mol sayısı cinsinden de ifade edilebilir:

$$X_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (6.3)$$

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (6.4)$$

Eşitliklerdeki  $n_1$ , çözeltideki çözücünün mol sayısını,  $n_2$  ise, çözeltideki çözünenin mol sayısını gösterir.

Raoult yasası eşitliği, bu verilere göre tekrar düzenlendiğinde;

$$P_1 = P_1^0 (1 - X_2) \quad (6.5)$$

$$P_1 = P_1^0 - P_1^0 X_2$$

$$X_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} \quad (6.6)$$

elde edilir. Burada çözücü ile çözelti arasındaki buhar basıncı farkı, yani buhar basıncı azalması,  $P_1^0 - P_1$ ,  $\Delta P$  olarak gösterilip, 6.6 eşitliği,

$$X_2 = \frac{\Delta P}{P_1^0} \quad (6.7a)$$

$$\Delta P = P_1^0 X_2 \quad (6.7b)$$

şeklinde de yazılabilir.  $\Delta P / P_1^0$  oranı bağıl buhar basıncı azalmasını ifade eder. Buhar basıncı azalması  $\Delta P$ , birimsiz bir değer olup, % olarak da ifade edilebilir.

Bu eşitlikler, çözücünün buhar basıncındaki azalmanın doğrudan çözücü içinde çözünen moleküllerin mol kesirlerine bağlı olduğunu gösterir.

Çözünenin mol kesri,  $n_2 / (n_1 + n_2)$ , çok seyreltik çözeltiler için  $n_2 / n_1$  şeklinde yazılabilir. Bunun nedeni, çözünenin çok düşük derişimlerinde  $n_2$ 'nin matematiksel

değerinin  $n_1+n_2$  toplamına etkisinin ihmal edilecek kadar az olmasıdır. Bu durumda;

$$X_2 = \frac{\Delta P}{P_1^0} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1} \quad (6.8)$$

elde edilir. Burada,  $w_2$  çözünen maddenin ağırlığı;  $M_2$  çözünenin molekül ağırlığı;  $w_1$  çözücü ağırlığı ve  $M_1$  çözücünün mol ağırlığıdır. Çözücü miktarı 1000 gram su olduğu zaman,

$$X_2 \sim \frac{w_2/M_2}{1000/18.02} \quad (6.9)$$

elde edilir ve  $w_2/M_2$  oranı çözünenin molalitesini gösterir.  $X_2$  eşitliği,

$$X_2 \sim \frac{\text{Molalite}}{55.5} = \text{molalite} \times 0.018 \quad (6.10)$$

şekline döner.

**Örnek:** Sakkarozun molekül ağırlığı 342.3 ve suyun molekül ağırlığı 18.02 olduğuna göre, 1 kg su içinde 171.2 gram sakkaroz çözüldüğünde elde edilen çözeltinin 20°C'deki bağıl buhar basıncı azalmasını hesaplayınız.

**Çözüm:** 171.2 gram sakkaroz 0.5 mol, 1 kg su ise, 55.5 mol olarak hesaplanır.

$$X_2 = \frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

$$X_2 = \frac{0.5}{55.5 + 0.5} = 0.0089$$

bulunur.

Bu sonuç 0.5 mol sakkarozun, saf suya göre buhar basıncını % 0.89 oranında azalttığını göstermektedir. 20°C'de suyun buhar basıncı 17.54 mm Hg olduğuna göre, hazırlanan bu çözeltinin buhar basıncı azalması ( $\Delta P$ ) ve buhar basıncı ( $P_1$ ) kolaylıkla hesaplanabilir:

$$\Delta P = P_1^0 X_2$$

$$\Delta P = 0.0089 \times 17.54 = 0.156 \text{ mm Hg } (2.08 \cdot 10^{-4} \text{ atm})$$

$$P_1 = 17.54 - 0.156 = 17.38 \text{ mm Hg } (22.8 \cdot 10^{-4} \text{ atm})$$

Çözeltilerde buhar basıncının saf çözücüye göre azalmasının nedeninin, önceleri moleküllerarası kuvvetlerin değişimi olduğu sanılmıştır. Ancak çözünen ile çözücü molekülleri arasındaki etkileşim ve çözücü moleküllerinin birbiri ile etkileşimi arasında farkın görülmediği ideal çözeltilerde de buhar basıncı azalmasının görülmesi bu fikrin doğru olmadığını göstermiştir. Buhar basıncındaki azalmanın en kabul gören açıklaması, entropi değişimi ile yapılmıştır. Entropi en basit haliyle, mevcut sistemdeki rastgelelik veya düzensizliktir. Gaz sistemlerin entropisi sıvı sistemlerden daha fazladır. Sistemin düzensizliğe yönelimini tanımlayan entropi sayesinde, belli bir düzene sahip olan saf çözücüdeki moleküller buhar fazına kolayca geçerler ve belli bir buhar basıncı oluşur. Saf çözücü içinde bir madde çözüldüğünde mevcut düzen bozulur ve çözeltinin entropisi artar. Buna bağlı olarak çözücü molekülleri düzensiz bir sistemi terketmek istemeyeceklerdir. Bu nedenle çözeltinin buhar basıncı çözücünden daha azdır<sup>4</sup>.

**Buhar basıncının saptanması:** Buhar basıncının saptanmasında en çok kullanılan yöntemlerden biri *isopiestic (eşit basınç)* yöntemidir. Bu yöntemde buhar basıncı ölçülecek sıvı (test çözeltisi) ve belli miktar referans maddeyi içeren çözelti, ayrı ayrı iki kap içinde kapalı bir odacık içine konur. Tümüyle dış ortamdan yalıtılmış bu sistem içinde her iki sıvı üzerinde sabit bir buhar basıncı oluşuncaya kadar sıvılardan çözücü buharlaşacak ve çözelti ağırlıkları azalacaktır. Çözeltilerin ağırlıklarındaki değişim durunca çözeltilerin derişimleri deneysel olarak bulunur. Buna göre, çalışılan sıcaklıkta saf çözücünün buhar basıncı bilindiğine ve test çözeltisinin derişimi de saptandığına göre, test çözeltisinin buhar basıncı hesapla bulunabilir<sup>5</sup>.

Az miktardaki sıvının buhar basıncının ölçülmesine olanak veren diğer bir yöntem *termoelektrik yöntemdir*. Bu yöntemin temeli, sabit nem ortamında kapalı bir odacıkta bulunan, test ve referans çözeltilerin elektriksel potansiyellerindeki değişimin ölçülmesi esasına dayanır. Bu yöntem sayesinde *termoelektrik* buhar basıncı ölçüm aletleri geliştirilmiştir. Bu aletlerde 10 µL'den az test çözeltisinin emdirildiği disk şeklindeki filtre kağıdı, daha önceden bu çözeltinin çiy noktasından (dew point) daha aşağıdaki bir sıcaklığa getirilmiş sıcaklık duyarğasının (termoçift, thermocouple) yanındaki kapalı

odacığa yerleştirilir. Sıcaklık duyargası, çözeltinin çiy noktası ile dengelendikten sonra potansiyel kaydedilir. Bu değer doğrudan buhar basıncı azalması ile ilgilidir. Bu aletle diüretik tedavisi gören hastaların takibi, izotonik çözeltilerdeki NaCl miktarının saptanması ve parenteral çözeltilerin kolligatif özelliklerinin belirlenmesi mümkün olmaktadır.

### Donma Noktası ve Donma Noktası Alçalması

Sıvılar ısı kaybına bağlı olarak donup, katı duruma geçerler. Sıcaklık yeterince düştüğünde, daha yavaş hareket etmeye başlayan moleküller, sıvının donmaya başladığının bir işaretidir. Donma durumunda moleküller belli bir düzen içinde hareketsiz hale gelirlerse kristal, aksi takdirde amorf yapı oluşur<sup>3,5</sup>.

Donma gerçekleşirken sıvı durumundaki molekül topluluğunun ortalama kinetik enerjisi artar. Bunun nedeni, önce düşük kinetik enerjili moleküllerin donarak hareketsiz hale geçmeleridir. Donmanın devam etmesi ve tamamlanması isteniyorsa, sistemden ısının uzaklaştırılarak sıvı durumundaki moleküllerin ortalama kinetik enerjilerinin düşürülmesi gerekir.

Donma sırasında katı ve sıvı temas halinde iken, katı yüzeyindeki kısmen yüksek enerjili moleküller yüzeyden koparak sıvı faza geçer. Bu olay sıvı ve katı arasında bir denge oluşturur. Sıvıdan katıya, katıdan sıvıya geçiş hızının sabit olduğu sıcaklığa *donma noktası* veya *erime noktası* denir. Normal donma noktası veya normal erime noktası ise, bir atmosfer basınçta donmuş sıvı ve çözünmüş katı arasında dengenin sağlandığı sıcaklıktır. Sıvının bir molünü dondurmak için uzaklaştırılması gereken ısı miktarına *molar kristalizasyon ısısı*, donmuş katının bir molünü eritmek için gerekli olan ısıya da *molar erime ısısı* denir.

Sıvının buz halinde kalabilmesi için, donmuş moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin sıvı durumdakinden fazla olması gereklidir. Sistem soğutulunca, moleküller arasındaki çekim kuvvetinin molekülleri sabit durumda tutması kolaylaşır.

Termodinamik açıdan *donma noktası alçalması* ile *kaynama noktası yükselmesi* birlikte değerlendirilmektedir. Molalitesi (m) bilinen seyreltik çözeltiler için donma noktası alçalması ( $\Delta T_d$ ) aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$\Delta T_d = K_d m \quad (6.11)$$

Çözücü miktarı 1000 g olduğu zaman bu eşitlik,

$$\Delta T_d = \frac{K_d (w_2 \cdot 1000)}{w_1 \cdot M_2} \quad (6.12)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $K_d$ , *molal donma noktası alçalmasını* gösteren değişmez (kriyoskopi değişmezi, derece.kg/mol); m, çözeltinin molalitesi ve  $\Delta T_d$ ;  $T_0 - T$  şeklinde ifade edilen donma noktası alçalmasıdır.  $T_0$  saf çözücünün donma noktası, T ise, çözeltinin donma noktasıdır.  $w_2$ ,  $w_1$  ve  $M_2$  daha önce açıklandığı gibidir. Çözeltinin donma noktasındaki alçalma, sadece çözeltideki çözünen moleküllerin sayısının, ya da molal derişiminin bir fonksiyonudur.

**Örnek:** Sakkarozun molekül ağırlığı 342 ve suyun  $K_d$  değerinin de 1.86 derece kg/mol olduğu bilindiğine göre, 500 gram su ve 3.42 gram sakkarozdan oluşan bir çözeltinin donma noktasını hesaplayınız.

**Çözüm:** 6.12 eşitliği kullanılarak  $\Delta T_d$  hesaplanır.

$$\Delta T_d = \frac{1.86(3.42 \cdot 1000)}{500 \cdot 342}$$

$$\Delta T_d = 0.0373^\circ\text{K}$$

Bu çözeltinin oluşturduğu donma noktası alçalması  $0.037^\circ\text{K}$ ; donma noktası ise,  $273.15 - 0.037 = 273.11^\circ\text{K}$  ( $= -0.037^\circ\text{C}$ )'dir.

Su için  $K_d$  değeri 1.86'dır. Bu değer değişik maddelerin farklı molal derişimlerinde " $\Delta T_d/m$ " değerlerinin hesaplanması ve "m" değerine karşın grafiğinin çizilerek elde edilen doğrunun sıfır derişim için uzatılması ile deneysel olarak bulunabilir.  $\Delta T_d$  eşitliği sadece çok seyreltik çözeltiler için geçerlidir ve bu çözeltiler için kriyoskopi sabitinin bulunması yukarıda anlatılan yöntemle mümkündür. Çözelti derişiminin 0.1 Molar'dan az olması durumunda, suyun  $K_d$  değeri 1.86 ile 1.9 arasında bulunmaktadır. Seyreltik çözeltiler için, bazı çözücülere ait kriyoskopi değişmezleri Tablo 6.1'de verilmiştir.

$K_d$  değeri grafik yönteminin yanısıra aşağıdaki eşitlikle de hesaplanabilir:

$$K_d = \frac{RT_0^2 M_1}{\Delta H_{\text{çöz}} 1000} \quad (6.13)$$

Bu eşitlikte R, gaz sabiti (1.987 kalori/mol/derece);  $T_0$ , sıvının donma noktası ( $^{\circ}\text{K}$ );  $M_1$ , donacak sıvının molekül ağırlığı ve  $\Delta H_{\text{çöz}}$  ise 1 mol donmuş sıvının erimesi için gerekli ısı miktarıdır (molar erime ısı, kalori/mol). Suyun donma noktası  $0^{\circ}\text{C}$  ( $273.2^{\circ}\text{K}$ ) ve  $\Delta H_{\text{çöz}}$  değeri 1437 kalori/mol olduğuna göre,  $K_d$  değeri:

$$K_d = \frac{1.987 \cdot 273.2^2 \cdot 18.02}{1437 \cdot 1000}$$

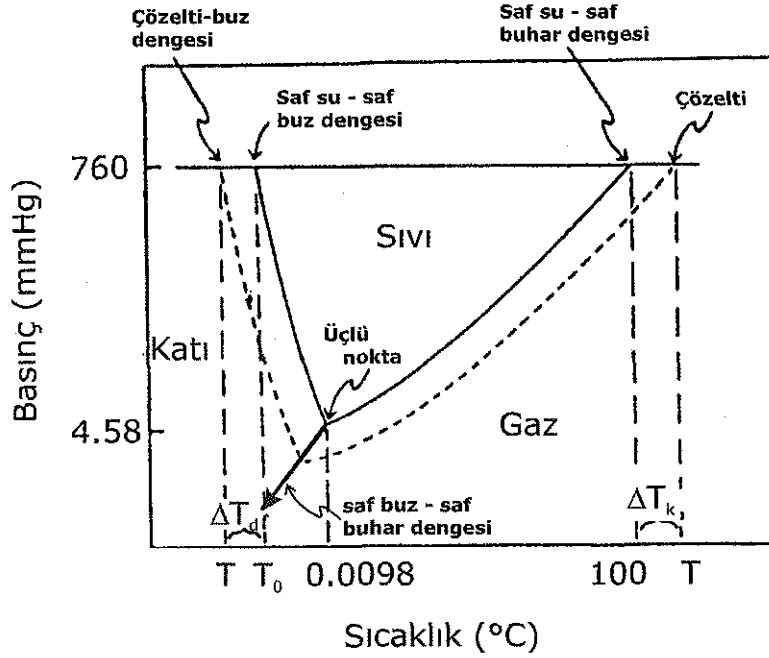
$$K_d = 1.86 \text{ derece kg/mol}$$

olarak hesaplanır.

Sulu bir çözeltinin donma noktasının saf suya göre daha az olması suyun faz diyagramı çıkarılarak açıklanabilir. Şekil 6.1'de görülen  $T_0$  değeri, 1 atmosfer basınçta (760 mm Hg) donmuş su ile erimiş su arasındaki dengenin kurulduğu sıcaklıktır. Suyun katı, sıvı ve gaz fazlarını bir arada bulundurabilmesi için (üçlü nokta) hava basıncının 4.58 mm Hg ve sıcaklığın  $0.0098^{\circ}\text{C}$  olması gereklidir. Üçlü noktanın sağlandığı bu koşullarda su içinde herhangi bir madde çözülür ise, bu durumda buhar basıncı saf suyun buhar basıncının altına düşer ve donma noktası da azalır. Buna bağlı olarak üçlü noktadaki üç faz arasındaki denge bozulur. Sistem  $0.0098^{\circ}\text{C}$ 'de donacak iken, daha düşük bir sıcaklıkta donar ve bu sıcaklıkta varolan buz tümüyle erir. Suyun üçlü noktasındaki dengeyi çözelti için sağlamak amacıyla sıcaklığın  $0.0098^{\circ}\text{C}$ 'nin altına düşürülmesi gerekir. Sonuç olarak çözeltinin donma noktası çözücünün donma noktasının altına iner. Çok derişik çözeltilerde ise, Şekil 6.1'de görülen ve düz çizgiyle gösterilen faz diyagramı daha fazla sola doğru kayacaktır<sup>5</sup>.

**Tablo 6.1** Bazı çözücülerin kriyoskopi ve ebülyoskopi değişmezleri<sup>5</sup>

Çözücü	Kaynama noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_k$ (der kg/mol) (ebülyoskopi değişmezi)	Donma noktası ( $^{\circ}\text{C}$ )	$K_d$ (der kg/mol) (kriyoskopi değişmezi)
Asetik asit	118.0	2.93	16.7	3.9
Aseton	56.0	1.71	-94.82	2.4
Benzen	80.1	2.53	5.5	5.12
Nitrobenzen	210.8	5.24	5.7	7.00
Kloroform	61.2	3.54	-63.5	4.96
Etanol	78.4	1.22	-114.49	3
Etil eter	34.6	2.02	-116.3	1.79
Su	100.0	0.51	0.00	1.86



Şekil 6.1 Saf suyun donma noktası ve çözeltinin donma noktası alçalması<sup>5</sup>

Donmayı engelleyici maddelerin soğuk hava koşullarında kullanılması gereken miktarlarının hesaplanması amacıyla  $\Delta T_d$  eşitliği kullanıldığı zaman, bulunan miktarın donmayı engellemek için yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Bunun nedeni, bu eşitliğin sadece çözünen maddenin molalitesi ile ilgili olması ve maddenin kimyasal özelliklerinin hiç dikkate alınmamasıdır. Bu nedenle donma noktası alçalmasının aşağıdaki eşitlik ile hesaplandığında daha gerçekçi sonuç verdiği belirtilmiştir.

$$\Delta T_d = \frac{RT_0 X_2}{\Delta H_{\text{çöz}}} \quad (6.14)$$

Bu eşitlikte  $T_0$ , çözücünün donma noktasını,  $T$  çözeltinin donma noktasını ve  $X_2$  donmayı engelleyici maddenin mol kesrini ifade eder.

**Örnek:** Donmayı engelleyici olarak kullanılan etilen glikolün (EG) molekül ağırlığı 62.07, dansitesi 1.1274 g/cm<sup>3</sup> ve buzun erime ısısı 1437 kalori/mol olduğuna göre, -12.2°C'de arabayı donmaktan korumak amacıyla 12 kg'lık bir soğutma sistemine kaç litre EG konulmalıdır?

**Çözüm:** Bu verilere göre EG ilave edilmiş sulu çözelti suyun donma noktasını 12.2 birim indirmelidir. Yani su 273.2°K'de donacakken 261°K'de donmalıdır.

$$\Delta T_d = \frac{RT_0 X_2}{\Delta H_{\text{çöz}}}$$

$$12.2 = \frac{1.987 \times 273.2 \times 261 X_2}{1437}$$

Bu eşitlikten etilenin mol kesri olan  $X_2$  çekilir. Daha sonra suyun mol kesri bu değerden hareketle hesaplanır.

$$X_2 = 0.1237 \text{ (etilen glikolün mol kesri)}$$

$$\text{Suyun mol kesri} = 1 - 0.1237 = 0.8763$$

$$\text{EG'ün molalitesi} = \frac{X_2 \cdot 1000}{M_1 X_1}$$

$$= \frac{0.1237 \times 1000}{18.015 \times 0.8763} = 7.84 \text{ molal} = 7.84 \text{ mol/kg}$$

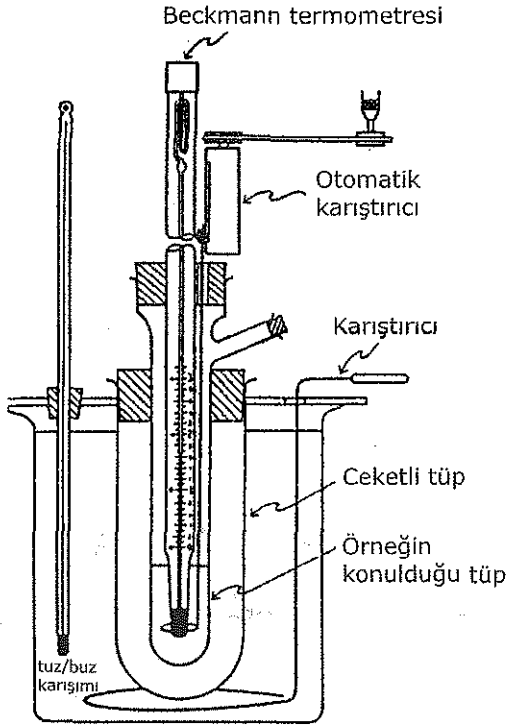
$$7.84 \text{ mol/kg} \times 62.07 \text{ g/mol} = 486.63 \text{ g EG/kg su}$$

$$486.63 \text{ g EG} + 1 \text{ kg su} = 1486.63 \text{ g çözelti}$$

$$486.63 \times 12.000 / 1486.63 = 3928.1 \text{ g EG}$$

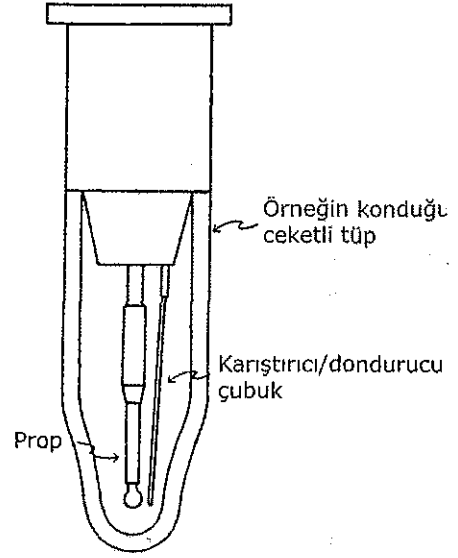
Donma noktasının saptanmasında genellikle iki yöntem bulunmaktadır. Bunlar *Beckman yöntemi* ve *Denge Yöntemi*'dir.

**Beckman Yöntemi:** Beckman yönteminde, Beckman donma noktası tayin aleti kullanılır. Alet Şekil 6.2'de görülmektedir<sup>6</sup>. Sistemde donma noktası saptanacak sıvı, içinde Beckman termometresi ve camdan yapılmış bir karıştırıcı bulunan ceketli tüpün içine konur. Beckman diferansiyel termometresi  $\pm 0.005$  °C hassasiyetle ölçüm yapabilen özel bir termometredir. Bu sistem tuz ve buzdan oluşan soğutucu bir karışım içine yerleştirilir. Donma noktası tayini için ceketli tüp içine saf çözücü konarak donma noktasında termometreden sıcaklık okunur. Daha sonra ağırlığı bilinen saf çözücü içine, bilinen ağırlıktaki madde konarak çözülür ve donma noktası saptanır<sup>5</sup>.



**Şekil 6.2** Beckman donma noktası tayin yöntemi aleti<sup>6</sup>

**Denge Yöntemi:** Donma noktasının saptanmasında kullanılan ikinci yöntem denge yöntemidir ve donma noktasının saptanmasındaki en hassas yöntemdir. Saf çözücünün donma noktası saptanırken, Şekil 6.3'te görülen ceketli tüp içindeki sıvı çözücü ve donmuş çözücü (su ve buz) karışımının dengedeki sıcaklığı okunur. Daha sonra içinde donmuş saf çözücü bulunan çözeltinin dengedeki sıcaklığı saptanır. Bu düzenek ile  $\pm 0.0002$  °C lik bir duyarlılıkla donma noktası saptanabilmektedir.



**Şekil 6.3** Denge yönteminin kullanıldığı ceketli tüp<sup>5</sup>

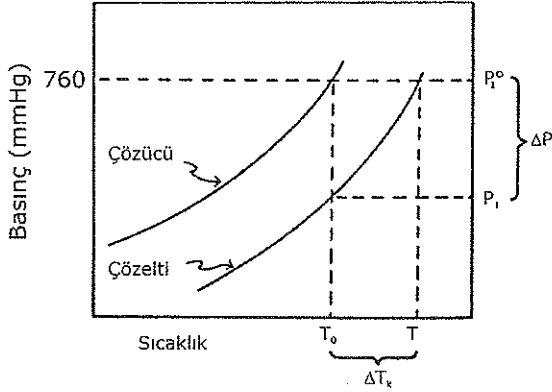
#### **Kaynama Noktası ve Kaynama Noktası Yükselmesi**

Sıvının buhar basıncının atmosfer basıncına eşit olduğu sıcaklığa, sıvının kaynama noktası denir. Bu sıcaklıkta sıvının değişik noktalarında buharlaşma yani kabarcıklar oluştuğunda, bu boşluklar sıvıyı ilerleyebildiği yöne doğru iter ve sıvı seviyesi havanın basıncına rağmen yükselmeye zorlanır. Buhar basıncının aynı kalması durumunda kaynama hızı artsa bile kaynayan sıvının sıcaklığı değişmez. Sonuç olarak sıvıların kaynama noktaları atmosfer basıncına bağlıdır<sup>3,5</sup>.

Sıvıların bir atmosfer (1atm=760 mm Hg=101.325 kPa=101325 Pa) hava basıncındaki kaynama noktalarına *standart kaynama noktası* veya *normal kaynama noktası* denir. Yüksek hava basıncında kaynama noktası yüksek, düşük basınçta ise düşük olur. Sıvı molekülleri arasındaki çekim kuvveti de kaynama noktasını etkiler. Çekimin fazla olması sıvının kısmen zor kaynamasına neden olur.

Herhangi bir çözeltinin kaynama noktasını kabaca tesbit edebilmek için termometre yeterlidir. Dengedeki kaynama noktasını saptamak için ise, kaynamakta olan sıvı ve buharı bir cam tüpün içinden geçirilerek termometrenin uç kısmına püskürtülür. Bu işlem saf çözücü ve çözelti ile yapılarak, her iki sıvının da kaynama noktaları tespit edilir.

Uçucu olmayan bir katının çözücü içinde çözünmesi ile buhar basıncı azalır ve çözeltinin kaynama noktası yükselir.



**Şekil 6.4** Çözünen madde ilavesi ile çözücünün kaynama noktasının yükselmesi<sup>5</sup>

Şekil 6.4'te görüldüğü gibi, çözeltinin buhar basıncı eğrisi saf çözücünün buhar basıncı eğrisinin altındadır<sup>5</sup>. Herbir eğrinin sağ tarafı buhar fazını sol tarafı ise, sıvı fazı gösterir. Saf çözücü 1 atm basıncında  $T_0$  sıcaklığında kaynarken, çözelti  $T$  sıcaklığında kaynamaktadır. Çözeltinin kaynayabilmesi için sıcaklığın artırılması gerekir. Kaynama sıcaklığındaki artış,  $\Delta T_k$ , grafikte görüldüğü gibi  $T-T_0$  kadardır. Çözeltinin kaynama noktasında  $T-T_0$  kadar yükselme olurken, buhar basıncında da  $P_1^0-P_1$  kadar bir azalma olur. Çözeltinin, kaynama noktasındaki artışın buhar basıncındaki azalmaya oranı  $100^\circ\text{C}'de$  sabittir ve

$$K' = \frac{\Delta T_k}{\Delta P} \quad (6.15a)$$

veya

$$\Delta T_k = K' \Delta P \quad (6.15b)$$

ile ifade edilir.

Saf çözücünün buhar basıncının  $P_1^0$  sabit olması nedeniyle, kaynama noktası yükselmesi,  $\Delta P/P_1^0$  oranı (buhar basıncının bağıl azalması) ile ilişkilidir.

Raoult yasasına göre çözeltinin bağıl buhar basıncı azalması, çözünenin mol kesrine bağlıdır. Dolayısıyla 6.15b eşitliği,

$$\Delta T_k = K' X_2 \quad (6.16)$$

şeklinde yazılabilir. Sonuç olarak kaynama noktası yükselmesinin, sadece çözünenin mol kesrine ( $X_2$ ) bağlı olduğu anlaşılır.

Seyreltik çözeltilerde  $X_2$  yaklaşık  $\frac{w_2/M_2}{w_1/M_1}$  oranına eşittir. Burada  $w_2/M_2$  oranı, çözünenin mol sayısını ( $n_2$ ) gösterdiğine göre 1000 gram çözücü için,

$$\Delta T_k = \frac{K' m}{1000/M_1} = m \frac{K' M_1}{1000}$$

$$\Delta T_k = K_k \times \text{molalite} \quad (6.17)$$

eşitliği elde edilir. Burada  $K_k$ , molal kaynama noktası yükselmesi değişmezi (ebullioscopic constant) olup, her çözelti için özel bir değerdir (Tablo 6.1).

$K_k$  değeri aşağıdaki eşitlikle hesaplanabilir:

$$K_k = \frac{RT_k^2 M_1}{\Delta H_{\text{buh}} 1000} \quad (6.18)$$

Bu eşitlikte  $R$ , gaz sabiti (1.987 kalori/mol/derece);  $T_k$ , saf çözücünün buharlaşma sıcaklığı ( $^\circ\text{K}$ );  $M_1$ , çözücünün molekül ağırlığı ve  $\Delta H_{\text{buh}}$  ise, bir mol çözücünün kaynatarak buharlaşması için gerekli ısı miktarıdır (molar kaynama ısı, kalori/mol).

**Örnek:** Suyun  $100^\circ\text{C}'de$  buharlaşma ısı 9720 kalori/mol'dür. Bir mol su 18.02 g olduğuna göre, suyun ebullioskopik değişimini hesaplayınız.

**Çözüm:**

$$K_k = \frac{1.987 \cdot 373.2^2 \cdot 18.02}{9720 \cdot 1000}$$

$$K_k = 0.513 \text{ derece kg/mol}$$

$100^\circ\text{C}'de$  suyun ebullioskopik değişimi bilindiğine göre, herhangi bir maddenin belli molaritedeki çözeltisinin, suyun kaynama noktasını kaç derece yükselteceği hesaplanabilir.

**Örnek:** Bir maddenin  $100^\circ\text{C}'de$  0.2 molar sulu çözeltisinin kaynama noktası yükselmesi kaç derecedir?

**Çözüm:**

$$\Delta T_k = K_k \text{ molalite}$$

$$\Delta T_k = 0.513 \text{ derece kg/mol} \cdot 0.2$$

$$\Delta T_k = 0.103 \text{ }^\circ\text{K}$$



**Örnek:** 45.2 gram sakkaroz 316 gram distile suda çözülmüyor. Çözeltinin kaynama noktası yükselmesi ve donma noktası alçalması değerlerini hesaplayınız.

**Çözüm:**

45.2 gram sakkaroz  $45.2/342.3 = 0.132$  mol'dür.

0.132 mol sakkaroz 316 gram suda çözüldüğünde:  
1000  $0.132/316 = 0.418$  molal çözelti elde edilir.

6.11 eşitliği kullanılarak  $\Delta T_d$  değeri hesaplanır.

$$\Delta T_d = 1.86 \cdot 0.418 = 0.775 \text{ } ^\circ\text{K}$$

Bu çözelti  $0^\circ\text{C}$ 'de, yani  $273.15^\circ\text{K}$ 'de değil, bundan 0.775 birim daha düşük bir sıcaklıkta, yani  $273.15 - 0.775 = 272.37^\circ\text{K}$ 'de donacaktır.

Benzer şekilde kaynama noktası yükselmesi de hesaplanır.

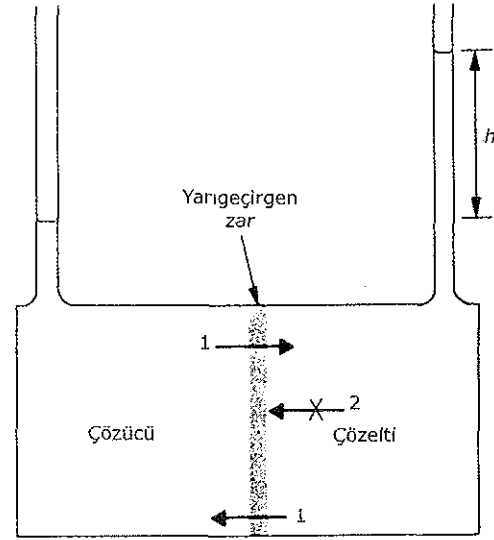
$\Delta T_k = K_k$  molalite eşitliği kullanılarak,

$$\Delta T_k = 0.513 \times 0.418 = 0.21^\circ\text{K}$$

Bu çözelti  $100^\circ\text{C}$ 'de, yani  $373.15^\circ\text{K}$ 'de değil,  $373.15 + 0.21 = 373.36^\circ\text{K}$ 'de kaynayacaktır.

**Osmotik Basınç ve Değişimi**

Osmotik basıncın nasıl oluştuğu Şekil 6.5 incelenerek açıklanacaktır. Şematik olarak gösterilmiş osmoz hücresinin sol tarafına saf çözücü, sağ tarafına ise, çözelti konulmuştur. Çözücü ve çözelti, sadece çözücü moleküllerinin geçişine izin veren yarıgeçirgen bir zarla ayrılmıştır. İlk başta hücrenin her iki tarafındaki sıvı seviyeleri aynıdır. Bir süre sonra çözelti tarafındaki sıvının seviyesinin artmaya başladığı ve daha sonra bu artışın durduğu görülür. Dengelenen sistemde çözeltinin yüksekliği çözücününkinden fazladır. Çözücü moleküllerinin zardan difüzlenererek (osmosis) çözelti tarafına geçişini durdurmak için, çözelti tarafına belli bir basıncın uygulanması gerekir. Bu basınç **osmotik basınç** olarak adlandırılır<sup>1,3,5</sup>. Bu basınç, çözeltideki taneciklerin (iyonlaşmamış moleküller, iyonlar, makromoleküller) sayısına bağlı olarak az veya çok olabilir.



**Şekil 6.5** Osmoz hücresinin şematik gösterimi

Osmotik basınç  $\pi$  ile gösterilir ve van't Hoff eşitliği ile ifade edilir (6.19 eşitliği)<sup>4,5</sup>:

$$\pi = RT \frac{n}{V} = RT \text{Molarite} \quad (6.19)$$

Burada  $\pi$ , atmosfer cinsinden osmotik basıncı;  $V$ , çözelti hacmini (Litre);  $n$ , çözünen maddenin mol sayısını;  $R$ , gaz değişmezini (0.082 L atm/mol der) ve  $T$ , sıcaklık ( $^\circ\text{K}$ ) değerini göstermektedir. Bu eşitlikte  $n/V$  değeri çözeltinin molaritesidir (mol/L).

Her ikisi de, kolligatif özellik olan buhar basıncı azalması ile osmotik basınç arasında 6.20 eşitliği ile verilen bir ilişki vardır.

$$\pi = \frac{RT}{V_1} \ln \frac{P_1^0}{P_1} \quad (6.20)$$

Bu eşitlikte  $V_1$  çözücünün bir molünün hacmidir. 6.19 eşitliği seyreltik çözeltilerin osmotik basıncının hesaplanmasında kullanılmasına rağmen, 6.20 eşitliği hem seyreltik, hem de derişik çözeltilerin osmotik basıncının hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Eşitlik 6.5 ve 6.20 birlikte değerlendirildiğinde,

$$\pi = \frac{RT}{V_1} \ln(1-X_2)$$

veya

$$\pi V_1 = -RT \ln(1-X_2) \quad (6.21)$$

elde edilir. Çözünen maddenin mol fraksiyonu ( $X_2$ ) matematiksel olarak küçük bir değer olduğundan,  $\ln(1-X_2)$  nin sonucu yaklaşık  $-X_2$ 'ye eşit olacaktır. Bu durumda 6.21 eşitliği,

$$\pi V_1 = -RT(-X_2) = RTX_2 \quad (6.22)$$

şekline döner. Seyreltik çözeltiler için  $X_2$  yaklaşık  $n_2/n_1$  oranına eşit olduğundan 6.22 eşitliği,

$$\pi = \frac{1}{V_1} RT \frac{n_2}{n_1}$$

veya

$$\pi = RT \frac{n_2}{n_1 V_1} \quad (6.23)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte  $n_1 V_1$  değeri çözücünün hacmini (V litre) göstermektedir. Bu durumda 6.23 eşitliği,

$$\pi = RT \frac{n_2}{V} = RT \text{molarite} \quad (6.24)$$

şekline döner. Böylece 6.20 eşitliğinden hareketle 6.19 eşitliği bulunmuş olur.

Aynı molaritede olan çözeltilerin osmotik basınçları eşittir. Bu, ancak elektrolit olmayan maddeler için geçerlidir. Aynı molaritede olmasına rağmen elektrolit içeren bir çözeltinin osmotik basıncı elektrolit olmayan çözeltilerle aynı değildir. Elektrolitin sulu çözeltisinde artı veya eksi yüklü iyonların olması osmotik basıncın artmasına neden olur. Bunun nedeni, her bir iyonun osmotik basınç üzerinde molekül gibi aynı etkiye sahip olmasıdır. Mesela NaCl suda tümüyle iyonize olarak  $\text{Na}^+$  ve  $\text{Cl}^-$  iyonlarına ayrılır ve aynı molaritede olup elektrolit olmayan bir çözeltilere göre osmotik basıncı iki kat fazla olur. İki kat daha fazla sayıda iyon veren maddelerin osmotik basıncı da verdikleri iyon sayısı katı kadar olacaktır. Bu bilgilere göre elektrolit çözeltilerin osmotik basıncı 6.25 eşitliği ile hesaplanır:

$$\pi = i RT \text{molarite} \quad (6.25)$$

Burada,  $i$  değeri (van't Hoff düzeltme faktörü), kuvvetli elektrolitin iyonizasyonu ile oluşan iyon sayısını gösterir. Zayıf elektrolitler için " $i$ " değeri ise çözeltilerdeki molekül ve iyon sayısının toplamının, iyonize olmamış molekül sayısına oranıdır<sup>1</sup>.

**Örnek:** 30°C de suyun buhar basıncı ( $P_1^0$ ) 31.824 mm Hg, sakkaroz çözeltisinin buhar basıncı ( $P_1$ ) 31.207 mm Hg ve suyun molar hacmi 18.1 cm<sup>3</sup>/mol (0.0181 L/mol) olduğuna göre, 6.19 ve 6.20 eşitliklerini kullanarak 1 molar sakkaroz çözeltisinin osmotik basıncını hesaplayın.

**Çözüm:**

$$\pi = RT \text{molarite}$$

$$\pi = 0.082 \cdot 303 \cdot 1 = 24.8 \text{ atm}$$

$$\pi = \frac{RT}{V_1} \ln \frac{P_1^0}{P_1}$$

$$\pi = \frac{0.082 \cdot 303}{0.0181} \ln \frac{31.824}{31.207} = 27 \text{ atm}$$

### Osmotik Basıncın Biyolojik Sistemlerdeki Önemi

Osmotik basınçları eşit olan çözeltilere *isoosmotik çözeltiler* denir. Kan ve göz yaşı sıvısı gibi vücut sıvıları, % 0.9'luk NaCl çözeltisinin sahip olduğu osmotik basınca sahiptir. İnsan organizması, mide-barsak kanalı sıvısının osmotik basıncını da yaklaşık bu düzeyde tutmaya çalışır. Sonuç olarak % 0.9'luk NaCl çözeltisinin fizyolojik sıvılarla isoosmotik olduğu kabul edilir. Osmotik basınçla ilgili olan diğer bir kavram da isotonik olma durumudur.

İsotonik ve isoosmotik ifadelerinin birbirini yerine kullanılmaması gerekir<sup>1,4</sup>.

Herhangi bir çözeltinin canlı bir hücre ile temasından sonra, hücre gerginliğinde bir değişiklik olmaması durumunda, bu çözeltiler için *isotonik*'tir ifadesi kullanılır.

İdeal yarıgeçirgen zar (sadece çözücü moleküllerini geçirebilen) ile ayrılmış ve osmotik basınçları birbirinden farklı iki sulu çözeltinin olduğunu farzedelim. Bu çözeltilerin osmotik basınçları eşitlenene kadar, daha az çözünmüş tanecik içeren çözeltilerden, daha fazla tanecik içeren çözeltilere sadece çözücü molekülleri geçer. Osmotik basınç her iki tarafta da eşitlenince bu geçiş durur. Yine birbirlerinden ideal yarı geçirgen zar ile ayrılmış, ancak osmotik basınçları aynı olan iki sulu çözeltiler söz konusu ise, zarın çözücü moleküllerinin geçişini gerektirecek bir durum olmayacaktır. Ancak biyolojik zarlar ideal yarı geçirgen zar özelliğinde değil-

dir. Bu zarlardan su moleküllerinin yanısıra, çözünmüş durumdaki diğer moleküller de kolaylıkla difüzlenererek geçebilir. Biyolojik zarla ayrılmış ve aynı osmotik basınca sahip iki çözelti, zaman içinde osmotik basınçlarını değişmeden koruyabiliyorlarsa, bu iki çözelti izotonik olarak kabul edilir.

IV yoldan uygulanan parenteral preparatların kan ile izotonik olmaları, preparatın şekilli kan elemanlarına zarar vermemeleri açısından gereklidir. Kırmızı kan hücrelerinin şekillerinin değişmediği ve hücrelerin gerginliklerini koruduğu NaCl çözeltisi, % 0.9'luktur. Bu nedenle bu çözelti kan ile hem isoosmotik hem de izotoniktir.

Osmotik basınçları farklı olan iki çözeltiden osmotik basıncı yüksek olan için *hipertonik çözelti* ifadesi, düşük olan için ise *hipotonik çözelti* ifadesi kullanılır.

Kırmızı kan hücrelerinin hipotonik bir çözelti içine konması durumunda hücrelerin içi ile dışı arasındaki osmotik basınç farkının ortadan kaldırılması amacıyla hücrelerin içine su molekülleri geçecektir. Sonuçta hücreler şişecek ve bir süre sonra patlayarak içeriklerini buldukları ortama vereceklerdir (hemoliz). Bunun tam tersi olarak kan hücrelerinin hipertonik çözelti içine konması sonucu hücrelerdeki su dış ortama geçerek hücrelerin büzülmesine neden olacaktır<sup>1,2</sup>.

Bir bitki veya hayvan hücresi, hücre içeriği ile aynı osmotik basınca sahip bir çözelti içine konduğunda hücrenin şeklinde herhangi bir şekil değişikliği olmaz. Bu nedenle bu çözelti, hücrenin gerginliğinde bir değişiklik oluşturmadığı için, izotonik bir çözeltidir. Hücre içi ve hücre dışının osmotik basınçları aynı olduğu için, bu çözelti aynı zamanda isoosmotik bir çözeltidir. Ancak bilindiği gibi hücre zarı yarı-geçirgen bir zardır ve hücre zarından bazı moleküller dış ortama veya dış ortamdan hücre içine difüzyonla geçebilir. Bu durumda hücre içeriğinin osmotik basıncı zamanla değişeceğinden, hücrenin şeklinde değişme gözlenecektir. Bu çözelti aslında hücre içeriği ile aynı osmotik basınçta hazırlanmış olmasına rağmen, hücre ile izotonik değildir. Mesela % 1.8'lik üre çözeltisi % 0.9'luk NaCl çözeltisi ile isoosmotik olmasına rağmen, eritrositlerin hemoliz olmasına neden olur. Bunun nedeni, bu maddenin hücre zarından difüzlenererek hücre içine girmesi ve hücre içi-

nin osmotik basıncını artırarak dış ortamdaki su moleküllerinin hücre içine geçip hücreyi patlatmasıdır. Bundan dolayı bu çözelti isoosmotik olmasına rağmen izotonik değildir. Sonuç olarak kan ile herhangi bir çözeltinin isoosmotik olması, bu çözeltinin kandaki şekilli elemanlar üzerinde hasar oluşturmayacağı anlamına gelmemektedir.

#### Kolligatif özelliklerden hareketle çözünen maddenin molekül ağırlığının bulunması

Elektrolit olmayan (nonelektrolit) yapıdaki bir maddenin molekül ağırlığı, bu maddenin çözeltisinin kolligatif özelliklerinden hareketle bulunabilir<sup>5</sup>.

- Buhar basıncındaki azalmanın sadece çözünen maddenin mol kesrine bağlı olması, çözünen maddenin molekül ağırlığının hesaplanmasına olanak vermektedir.

Çözeltideki çözücünün ve çözünenin mol sayıları ( $n_1$  ve  $n_2$ ),

$$n_1 = \frac{w_1}{M_1} \text{ ve } n_2 = \frac{w_2}{M_2}$$

olduğuna göre, 6.6, 6.7a ve 6.4 eşitlikleri aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$X_2 = \frac{P_1^0 - P_1}{P_1^0} = \frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{w_2/M_2}{w_1/M_1 + w_2/M_2} \quad (6.26)$$

Seyreltik çözeltilerde  $n_2$  değerinin çözücünün  $n_1$  değerine göre ihmal edilebilir düzeyde olması nedeniyle,  $w_2/M_2$  eşitlikten çıkarılarak aşağıdaki basit eşitlik elde edilir:

$$\frac{\Delta P}{P_1^0} = \frac{w_1}{M_1} + \frac{w_2}{M_2} \quad (6.27)$$

Bu eşitlikten çözünen maddenin molekül ağırlığı ( $M_2$ ),

$$M_2 = \frac{w_2 M_1 P_1^0}{w_1 \Delta P} \quad (6.28)$$

ile bulunur.

- Çözünen maddenin molekül ağırlığı benzer şekilde çözeltinin kaynama noktası yükselmesinden hareketle de bulunabilir.

Önce çözeltinin molalitesi hesaplanıp, buradan molekül ağırlığına geçilir.

**Örnek:** 100 gram suda 10 gram sakkarozun çözülmesi ile elde edilen çözeltinin kaynama noktası 100.149°C olarak saptanıyor. Bu veriye göre sakkarozun molekül ağırlığını hesaplayınız.

**Çözüm:** 100 g suda 10 g sakkaroz çözüldüğüne göre, 1000 g suda 100 g sakkaroz çözülmüş olacaktır. Bir mol sakkaroz  $M_2$  g olduğuna göre 100 g sakkaroz  $100/M_2$  mol olacaktır ve bu değer hazırlanan çözeltinin molalitesini verir.

$$\Delta T_k = K_k \text{ molalite}$$

$$0.149 = 0.151 \frac{100}{M_2}$$

$$M_2 = 342 \text{ g/mol olarak bulunur.}$$

- Çözeltinin donma noktası alçalması da molekül ağırlığının hesaplanmasında kullanılabilir. 6.11 eşitliği kullanılarak çözücünün  $K_d$  değeri ve donma noktası alçalması ( $\Delta T_d$ ) yardımıyla çözünenin mol ağırlığı hesaplanabilir.

**Örnek:** 100 g benzen içinde molekül ağırlığı hesaplanacak olan maddenin 2 g'ı çözülüyor. Bu çözeltinin donma noktası alçalması 0.6095°C olarak saptanıyor. Bu maddenin molekül ağırlığını hesaplayınız.

**Çözüm:** 100 g benzende 2 g madde çözüldüğüne göre, 1000 g suda 20 g madde çözülmüş olacaktır. Bir mol madde  $M_2$  g olduğuna göre 20 g madde  $20/M_2$  mol olacaktır ve bu değer hazırlanan çözeltinin molalitesini verir.

$$\Delta T_d = K_d \text{ molalite}$$

$$0.6095 = 5.12 \frac{20}{M_2}$$

$$M_2 = 168 \text{ g/mol olarak bulunur.}$$

- Çözeltinin osmotik basıncı, çözünenin molekül ağırlığının saptanmasında kullanılabilecek diğer bir yöntemdir.

**Örnek:** 1000 mL suda molekül ağırlığı bilinmeyen maddenin 15 gramı çözülüyor. 25°C'de yapılan osmoz deneyi sonucunda osmotik basınç 0.6 atm olarak saptanıyor. Bu maddenin molekül ağırlığını hesaplayınız.

**Çözüm:** 6.24 eşitliği kullanılarak önce çözeltinin molaritesi hesaplanır.

$$\pi = RT \text{ molarite}$$

$$0.6 = 0.0821 (273+25) \text{ molarite}$$

$$\text{Molarite} = 0.02449$$

Bu molaritedeki çözelti, 15 gram maddenin 1000 mL suda çözünmesiyle elde edilmektedir. Bu durumda 1 mol madde  $15/0.02449 = 612$  g'dır.

**Örnek:** 1 litresinde 20 g hemoglobin bulunan bir çözelti, osmoz hücresinin çözelti bölümüne, saf su ise, çözücü bölümüne konuyor. 298°K'de dengeye ulaşıldıktan sonra çözelti kısmındaki sıvı yüksekliği ile saf çözücü kısmının sıvı yüksekliği arasında 77.8 mm fark olduğu saptanıyor. Bu bilgilerden hareketle hemoglobinin molar kütleini hesaplayınız.

**Çözüm:**

77.8 mm yüksekliğindeki sıvının yaptığı basınç sıvının yüksekliği, dansitesi ve yer çekimi ivmesinin çarpımına eşittir. Buna göre,

$$\pi = 7.78 \text{ cm} \cdot 1 \text{ g/cm}^3 \cdot 980.7 \text{ cm/sn}^2$$

$$\pi = 7629.8 \text{ g/cm/sn}^2$$

$$\pi = 7629.8 \text{ dyn/cm}^2$$

$$1 \text{ atm} = 1.0133 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2 \text{ olduğuna göre,}$$

$$\pi = 7629.8/1.0133 \cdot 10^6$$

$$\pi = 7.53 \cdot 10^{-3} \text{ atm}$$

Önce 6.19 eşitliği kullanılarak çözeltinin molaritesi bulunur:

$$\pi = RT \text{ molarite}$$

$$7.53 \cdot 10^{-3} \text{ atm} = 0.08206 \text{ L atm K mol}^{-1} \cdot 298 \text{ °K molarite}$$

$$\text{Molarite} = 0.0003079$$

Bu molaritedeki çözelti 20 g hemoglobinin 1 litre suda çözülmesi ile elde edildiğine göre 1 mol madde 64956.1 g olarak bulunur.

### Sorular:

1. Saf metanolün 30°C'de buhar basıncı 21.3 kPa'dır. Buhar basıncını 15.3 kPa'a indirebilmek için ilave edilmesi gereken gliserinin mol kesrini hesaplayınız.
2. 200 g suyun donma noktasını 0.85 °C azaltmak için kaç gram glukoz gereklidir? Bu çözeltinin kaynama noktası kaç °C'dir?
3. Sulu bir çözelti -15°C'de donmaktadır. Bu çözeltinin kaynama noktası nedir?
4. Sıcaklık ve derişimleri aynı olmasına rağmen, bir çözeltinin donma noktası alçalmasının her zaman kaynama noktası yükselmesinden fazla olmasının nedenini açıklayınız.
5. 100 g benzen içinde 10 g katı madde çözüldüğünde, donma noktası 5.5°C'den -0.8°C'ye düşmektedir. Bu verilere göre çözünen maddenin mol ağırlığını hesaplayınız.
6. 100 g benzen içinde 15 g katı madde çözüldüğünde, çözeltinin kaynama noktası 80.1°C'den 80.9°C'ye çıkmaktadır. Bu verilere göre çözünen maddenin mol ağırlığını hesaplayınız.
7. 298°K'de saf suyun buhar basıncı 23.76 mm Hg, aynı sıcaklıktaki deniz suyunun buhar basıncı ise, 22.98 mm Hg'dir. Deniz suyunun sadece NaCl içerdiği farzedilerek NaCl derişiminin ne olduğunu hesaplayınız.
8. Araba radyötöründeki suyun donma noktasının -25°C'ye inmesini sağlamak için 6 litre olan radyatör suyuna kaç litre etilen glikol konulmalıdır? Konulan bu miktar yazın radyatör suyunun kaynamasını engelleyebilir mi? (Etilen glikolün dansitesi 1.11 g/cm<sup>3</sup>, kaynama derecesi: 470°K)
9. Tavuk yumurtasının akından elde edilen bir proteinin molar ağırlığı 13.93 g/mol'dür. Bu proteinin 0.1 g'ı 50 g su içinde çözülüyor. Çözeltinin 298°K'de buhar basıncı alçalmasını, donma noktası düşmesini, kaynama noktası yükselmesini ve osmotik basıncını hesaplayınız (saf suyun 298°K'deki buhar basıncı 23.76 mm Hg'dir).

10. 0.458 g ağırlığındaki bir madde 30 g asetik asit içinde çözülüyor. Çözeltinin donma noktası saf asetik asidin donma noktasından 1.5°K daha az bulunuyor. Bu verilere göre çözülen maddenin molekül ağırlığını hesaplayınız.
11. 5 gram kafein (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>) 250 mL suda çözülüyor. Çözeltinin dansitesi 1.05 g/cm<sup>3</sup> olarak saptanıyor. Bu çözeltinin kaynama noktasını, buhar basıncını, donma noktasını ve 25°C'de osmotik basıncını hesaplayınız. (Suyun 25°C'deki buhar basıncı=3.467 10<sup>3</sup> Pa)
12. 10 gram sodyum sülfat 250 mL suda çözülüyor. Çözeltinin dansitesi 1.1 g/cm<sup>3</sup> olarak saptanıyor. Bu çözeltinin kaynama noktasını, buhar basıncını, donma noktasını ve 25°C'de osmotik basıncını hesaplayınız (Suyun 25°C'deki buhar basıncı=3.467 10<sup>3</sup> Pa).
13. 200 mL nitrobenzen (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>) 1 L su ile karıştırılıyor. Karışımdaki her bir elemanın mol kesrini, karışımdaki her bir elemanın buhar basıncını ve karışımın buhar basıncını hesaplayınız (Suyun 25°C'deki buhar basıncı=3.467 10<sup>3</sup> Pa, nitrobenzenin 25°C'deki buhar basıncı=55.1 Pa)

### Kaynaklar

1. Gupta PK, "Solutions and phase equilibria", Remington: The Science and Practice of Pharmacy, (Ed: AR Gennaro), Lippincott Williams-Wilkins, USA, 2000, s. 208-226.
2. Shah JC, "Tonicity", Encyclopedia of Pharmaceutical Technology, Vol:3, (Ed: J Swarbrick and JC Boylan), Marcel Dekker, New York, 2002, s. 2811-2824.
3. Brady JE, Humiston GE, "Properties of solutions", General Chemistry Principles and Structure, (Ed: JE Brady and GE Humiston), John Wiley, New York, 1980, s. 246-282.
4. Chang R, "Nonelectrolyte solutions", Physical Chemistry with Applications to Biological Systems, (Ed: R Chang), MacMillan Pub. Co., New York, 1981, s. 164-197.
5. Martin A, Bustamente P, Chun AHC, "Solutions of nonelectrolytes", Physical Pharmacy, 4<sup>th</sup>Ed, (Ed: A Martin, P Bustamente, AHC Chun), Lea & Febiger Philadelphia, 1993, s. 101-124.
6. www.humboldt.edu/~scimus/Instruments/Therm-Edser/BckmanFPapp.htm