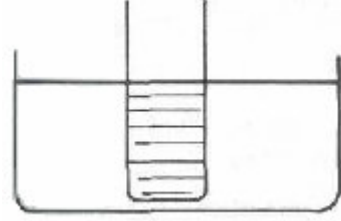


EK II

RAOULT KANUNU

OSMOTİK BASINÇ



Şek- 1

Bir cam kap içine oturtulmuş gözenekli bir kabın içinde şekerli su, cam kapla da saf su bulunsun ve her iki kaptaki düzeyler aynı olsun (şek. 1). Bu koşullar altında şeker yavaş yavaş gözenekli cidardan geçecek, gözenekli kabın suyu daha az şekerli olacak ve cam kabındaki daha çok şekerli hale gelecektir. Bu olay, gözenekli cidarın iki yanındaki suyun aynı ölçüde şekerli hale gelinceye kadar sürecektir. Bu cidar arasından şekerin *difüzyonu* vaki olmuştur.

Bu kez gözenekli kabın cidarının, suyu geçirmekle birlikte şekerini geçirmediğini farz edelim. Şekerin bu difüzyonu artık vaki olmayacaktır. Bu sonuç şöyle ifade edilebilir: gözenekli cidar şekerin difüzyonuna engel olmaktadır ve dolayısıyla şekerin bu cidar üzerine bir basınç icra ettiği kabul edilecektir; bu basınç, onun dışa difüze olmasına mani olan kabın cidarına bir gazın icra ettiği basınca benzer.

Bu basınca *osmotik basınç* - *osmoz basıncı* adı verilir ve üzerinde belirlediği cidarlar da *yan geçirgen cidarlar* olmaktadır. (Bu yan geçirgenlik bitkisel hücrelerin cidarlarında var olduğu gibi deneysel olarak da meydana getirilebilir).

Son şekli Vant' Hoff (1885) tarafından verilmiş osmoz kanunları, osmotik basıncın ne yolla dört değişkene bağlı olduğunu saptamaktadır.

Bu değişkenler konsantrasyon, sıcaklık, erimiş maddenin tabiatı ve eritenin tabiatıdır.

Her şey aynı kalmak kaydıyla osmotik basınç eriten maddenin tabiatına (cinsine) bağlı değildir. Ama buna karşılık konsantrasyonla orantılıdır; konsantrasyonun v moleküler yoğunlukla ifade edilmesinde kanun

$$v.p = \text{sabit}$$

$$(p = \text{osmotik basınç})$$

şeklinde konabilir. Bu sabite, erimiş cisimle sıcaklığa bağlıdır. Burada bu formülün Boyle - Mariotte

$$V.P = \text{Sabit}$$

kanunuyla benzerliğine dikkat edilecektir. Burada da sabite, gazın cinsiyle sıcaklığa bağlıdır.

Yine her şey sabit kalmak kaydıyla osmotik basınç

$$p_t = p_o(1 + cw)$$

denklemi gereğince sıcaklıkla değişmektedir. Burada t , sıcaklık; p , p_o da sırasıyla bu sıcaklıkta ve sıfır derecede bir eriyikin osmotik basıncıdır; c 'nin ise değeri, erimiş cismin cinsine tâbi olmaksızın $1/273$ 'e eşittir, tıpkı gazlardaki benzer katsayı gibi.

Burada da Gay - Lussac kanunuyla benzerlik aşikâr oluyor: bir gazın $P_t - P_o (1 + at)$ basıncı, sıcaklığına bağlıdır.

Bu bağlantı, $T = 273 + t = \frac{1}{\alpha} + t$ salt sıcaklık devreye sokularak

$$P_t = P_o \alpha T$$

şeklinde de yazılabilir. Aynı şekilde, osmotik basınç için $P_t = p_o \alpha T$ bağlantısı kurulur: osmotik basınç, salt sıcaklıkla orantılıdır.

Şimdi moleküler konsantrasyon ve sıcaklığın aynı zamanda değiştiğini farz edelim: M konsantrasyonunda (yani belli bir hacimde erimiş cismin molekül sayısı) ve T salt sıcaklığında osmotik basınç p ; v ve T ile de p' olsun. Yukarıdaki kanunlar gereğince

$$\frac{vp}{T} = \frac{v'p'}{T'}$$

olur.

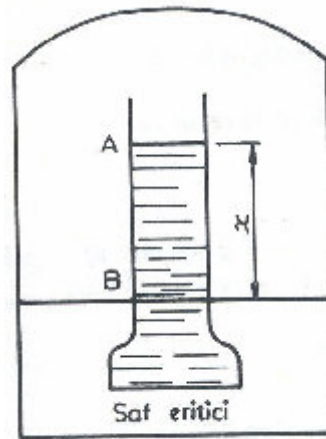
ki bu oranların müşterek değerleri r ile gösterilebilir; bunun büyüklüğü sadece erimiş cismin cinsine bağlı olur. Bu takdirde bağlantı $vp = rT$ şeklinde yazılır ki bu da $VP = RT$ gazlar denklemiyle ayniyeti meydana koyar.

Yukarıdaki kanun bir başka şekilde de konabilir: r sabitesinin, moleküler ağırlıkları altında ele alınmış bütün erimiş cisimler için aynı olduğu söylenebilir. Bu şekliyle gazlar için Avogadro kanunuyla tamamen benzer durumda olmaktadır.

TONOMETRİ

Aşağıda bahis konusu olan eriyiklerin başlıca koşulu, eritenin uçucu, erimiş cismin uçucu olmadığıdır; yani bahis konusu sıcaklıklarda bu sonuncusunun buhar basıncı, eriticininkine göre, ihmal edilebilir mertebededir.

Bu durum, atmosferik basınç altında, erimiş cisimle eritenin kaynama noktaları arasında en az 120°C farkın bulunması halinde daima vaki olur.



Şek. 2

Bu koşulu karşılayan bir eriyik kaynatıldığında bu eriyik, saf eritenin buharını çıkarır. Bu buharın basıncı, t sıcaklığında f ise, bunun aynı sıcaklıkta saf eriticininki f_0 dan daha aşağı olduğunu göreceğiz.

Gerçekten içinde vakumun yapıldığı ve t sıcaklığının sabit olduğu bir osmometre içinde dengenin sağlandığını farz edelim. Yarı geçirgen kabın üstüne çıkan tüpün içinde eriyikin düzeyi A, onu çevreleyen kabın içindeki saf eriticininki B olsun. Deneyin başında vakum yapılmış olduğundan, aletin iç atmosferi sadece eriticinin buharından oluşmuştur. Bunun A düzeyinde basıncı f olup bu, t sıcaklığında eriyikin buhar basıncıdır; B düzeyinde basıncı da f_0 dır ki bu da aynı t sıcaklığında saf eriticinin buhar basıncıdır. Bu düzeyi A düzeyinin altında olduğundan denge ancak $f < f_0$ ve $f_0 - f$ kesiti 1 cm^2 olan, A ve B düzeylerinin x farkı yüksekliğinde bir saf eritici buhar sütununun ϖ ağırlığına eşit olduğu zaman mümkündür şöyle ki bu, t sıcaklığında ve

f_o dan f 'e değişen bir basınç altında ölçülmüştür. Bu basınç için $\frac{f_o + f}{2}$ ortalama değeri alınacaktır.

Kısaca denge koşulu $f_o - f = \phi$ olmaktadır ki $f_o - f$ farkına buhar basıncının azalması adı verilir. Uçucu olmayan cisimlerin uçucu bir eritici içinde eriyiklerinin buhar basınçlarının etüdüne de tonometri denir.

Kanunları : bu ϕ ağırlığı, kaldırılmış sütunun x yüksekliği ile orantılı olup dolayısıyla eriyikin osmotik basıncıyla da orantılıdır. Bu itibarla

1. Aynı bir eritici içinde aynı sıcaklıkta erimiş aynı bir cisim için buhar basıncının azalması, konsantrasyon ile orantılıdır.
2. Aynı bir eritici içinde aynı sıcaklıkta erimiş farklı cisimler için bu azalma, eşit moleküler eriyiklerde aynıdır. (eşit moleküler eriyikler, aynı bir v moleküler konsantrasyonu haiz eriyikler olup eşit sıcaklıkta, eşit moleküler eriyikler aynı osmotik basınca sahip olurlar. Aynı osmotik basıncı haiz olan eriyiklere isotonik adı verilerek, eşit sıcaklıkta, eşit moleküler eriyikler isotoniktirler, denir).

Bu itibarla aynı bir eritici için f_o , iyice belirli bir değeri haizdir. $f_o - f$ buhar basıncı azalması için saptanmış yukarıdaki kanunlar

$$\phi = \frac{f_o - f}{f_o}$$

izafi azalma için de doğru olmaktadır. Erimiş cismin moleküler ağırlığı P , eriyikin konsantrasyonu m (100 gr eritici içinde gr olarak) ise bu iki kanun

$$\phi \cdot \frac{P}{m} = \text{Sabit}$$

formülüyle ifade edilir; bu sabite eriticiye ve sıcaklığa bağlıdır.

$$\frac{\phi \cdot P}{m}$$

Raoult (1886), formül çarpımının aynı bir eritici için aynı sıcaklıkta sabit olduğunu göstermiştir. Yine Raoult (1887) bu sabitenin, eriticinin P_o moleküler ağırlığının yaklaşık yüzde biri olduğunu da göstermiştir. Böylece yukarıdaki kanunlar

$$\frac{\phi \cdot P}{m} = \frac{P_o}{100}$$

Denklemlerle özetlenir: bir eriyikin bir elementin buhar basıncı saf elementinkinden daha az olup aradaki fark, erimiş maddelerin konsantrasyonuyla orantılıdır. Raoult'un temel keşfi, farklı cisimlerin eşit sayıda molekülleri, aynı bir eriticide eridiğinde, aynı farkı (buhar basıncının azalması) hasıl eder.

f_o - f buhar basıncı azalmasına, kaynama noktasının bir yükselmesi tekabül eder. Aynı bir f_o basıncında eriyik, saf eriticininkinden daha yüksek sıcaklıkta kaynar. Böylece f_o - f azalması ya da FORMÜL izafi azalma için saptanmış iki kanun, θ kaynama noktası yükselmesi için de doğrudur. Burada yine kanunları Raoult tarafından deneysel olarak saptanmış ebülioskopik yöntemin prensibini görüyoruz.

Reynolds sayısı

$$R = \frac{VL}{\nu}$$

formülüyle belirtilen boyutsuz katsayı olup burada V , ortalama akış hızı; $\nu = \mu / \rho$ akışkanın kinematik viskozite katsayısını (μ = dinamik viskozite katsayısı, ρ = özgül ağırlık), L de akışkanın içine batırılmış cismin çizgisel bir karşılaştırma (referans) boyutunu ifade eder. Eylemsizlik kuvvetlerinin viskozite kuvvetlerine oranını veren Reynolds sayısı, akışkanlar mekaniğinde, sınırları geometrik açıdan benzeşen serbest yüzeysiz akışların benzeşim koşullarını ortaya koyar. Bir akışı niteleyen boyutsuz katsayılar (örneğin bir cismin kaldırma veya direnç katsayısı) ancak akışkanın sıkışabilme katsayısı ihmal edilecek kadar küçük olduğu zaman Reynolds sayısına bağlı olur.

Bir akışkan ya da bir sıvı ya da bir katı yüzey üzerinde aktığında, kitle transferine neden olan girdap (burgaç) hareketi aynı zamanda, sırayla ısı ve momentum transferi dolayısıyla ısı transferi ve akışkan sürtünmesine neden olur. Kitle, ısı ve momentum transferi arasında yakın benzerlik Reynolds benzerliği ile belirtilir. Bunların ayrıntılarına girmiyoruz.

Stefan – Boltzmann kanunu:

Bir siyah cismin yayım gücü sadece onun sıcaklığına bağlı olup termodinamiğin ikinci kanunu, yayım gücü ile salt sıcaklığın dördüncü kuvveti arasında bir orantılığı ispatlamada kullanılabilir.

$W_B = \sigma T^4$ bağlantısı, Stefan-Boltzmann kanunu olarak bilinir.

Prandtl sayısı:

Boyutsuz Prandtl sayısı $C_p \mu / k$ şeklinde tarif edilir. Burada C_p , cismin ısı kapasitesi (B.T.U/lb/oF); μ , salt viskozite (lb/sec/ft); k , özgül ısıdır.