|  |
| --- |
| **KİM 313 dersi “”Fizikokimya, Prof. Dr. Yüksel Sarıkaya, Gazi Kitabevi, 2008” kitabından bire bir anlatılmaktadır.**  **Uygulama dersleri ise “Fizikokimya Problem Çözümleri; Yüksel Sarıkaya, Gazi Kitabevi, 2005” kitabındaki sorulardan hazırlanmaktadır.**  **Sınav soruları kitabın içindeki çözümlü sorular ve her konu sonunda bulunan sorular ile çözümleri yapılmış sorulardan esas alınarak hazırlanmaktadır.** |

**1.GERÇEK GAZLAR**

**1.1 Gerçek gazlarda moleküller arasındaki etkileşmeler.**

**İdeal gaz varsayımı ve bu varsayımdan sapmalar**

İdeal gazlarda moleküller arasında çekme, itme gibi hiçbir etkileşmenin olmadığı kabul edilmekte idi. Halbuki gerçek gazlarda moleküller arasında çekme ve itme kuvvetlerinden oluşan etkileşmeler söz konusudur. Bir gazın sıcaklığı çok yükse, basıncı çok düşükse gaz molekülleri veya gaz atomları arasındaki çekme ve itme kuvvetleri sıfıra yaklaşmaktadır. Bu durumdaki gazlara ideal gaz denilmektedir. Basıncın yükselmesi ve sıcaklığın azalmasıyla moleküller arasındaki etkileşmeler de artmakta ve gaz ideal gaz varsayımından uzaklaşmaktadır. Çekme kuvvetleri moleküller arasındaki uzaklık fazla iken ortaya çıkmakta, moleküller birbirine çok yaklaşıp değme konumuna geldiğinde ise itme kuvvetleri görülmektedir.

Sıvı ve katı fazların oluşumu çekme kuvvetlerinin sonucudur.

Moleküller arasındaki mesafe sonsuza gidince potansiyel enerji de sıfıra gitmektedir. Moleküllerin birbirini çekerek kararlı hale gelmesi sırasında sistemden ortama iş aktığından dolayı çekme enerjisi eksi işaretli, tersine itme enerjisi artı işaretli olarak alınmakta ve birbirine uzaklığı r olan iki molekül arasındaki E potansiyel enerjisi ile F kuvveti arasındaki ilişki F=-dE/dr eşitliği ile verilmektedir. Potansiyel enerji ile kuvvetin ters işaretli olmasından dolayı bu bağıntıda eksi işareti kullanılmıştır.

Moleküller arası çekim kuvveti kalıcı dipollerin birbiriyle etkileşmesinde, kalıcı dipollerin indüklenmiş dipollerle etkileşmesinden ve moleküllerdeki elektronların çekirdeklere göre titreşiminden doğan dipollerin birbiriyle etkileşmesinden ortaya çıkmaktadır. Elektronların titreşiminden doğan kuvvetler **dağılma kuvvetleri** veya **London kuvvetleri** olarak anılır. Kalıcı dipol momenti sıfır olan He, H2 ve Cl2 gibi atom ve moleküller arasındaki çekim kuvveti yalnızca London kuvvetlerinden ibarettir. Moleküller arasındaki potansiyel enerji E=-A/r6 +B/r12 şeklinde gösterilen eşitlikten bulunur ve **Lennard-Jones 6-12 fonksiyonu** adı verilir.

**Boyle-Mariotte Yasasından sapmalar**

Sabir sıcaklık ve mol sayısında gazların basınçları ile hacimlerinin çarpmının sabit bir değere eşit olması yani pV çarpımının sabit kalması ancak ideal gazlar için geçerlidir. Gazların Boyle yasasına her zaman uyması beklenmez. Gazlar düşük basınçlarda ve yüksek sıcaklıklarda Boyle yasasına uyarken, basınç artınca veya sıcaklık düşünce yasadan sapmalar ortaya çıkar.

Gerçek gazlar için pV çarpımından artı veya eksi yöne doğru sapmalar ortaya çıkar. Sıcaklık 0oC da sabit tutularak basıncı sıfıra götürülen tüm gazların birer mollerinin pV çarpımı ideal gazınkine yaklaşarak 22,414 atm.dm3.mol-1 değerini almaktadır. Bu miktardaki gazın **kütlesi mol kütlesi** olarak tanımlanır. Düşük basınç bölgesinde pV çarpımını p ile değişimi doğrusal olup bu doğrunun denklemi, B gazın cinsine ve ϰsıcaklığa bağlı bir katsayı olmak üzere

pv=nRT(1+Bp) şeklinde yazılabilir.

Buradan gazın yoğunluğu ρ=m/v ve (ρ/p)i=M/RT olmak üzere

ρ/p=M/RT(1+Bp)-1 =M/RT(1-Bp)= (ρ/p)i + (-BM/RT)= (ρ/p)i +B’p

yazılabilir. Bu eşitlikten deneyler ile mol kütlesi hesaplanabilir.

Basınç yükseldikçe çekme ve itme kuvvetlerinin birini daha baskın olması sonucu pV çarpımının p ile değişimi doğrusallıktan saparak eğrisel hale dönüşmektedir. Sıcaklık yükseldikçe eğrilerin minimumları genişlemekte, minimum derinlikleri azalmaktadır. İzotermlerin minimum noktalarında çekme ve itme kuvvetleri birbirine eşit olmaktadır. Moleküllerin birbirinden daha uzakta olduğu yüksek basınç bölgelerinde çekme kuvvetleri, moleküllerin birbirine daha yakın olduğu yüksek basınç bölgelerinde ise itme kuvvetleri etkin olmaktadır. Çekme ve itme kuvvetlerinin ortaya çıkmadığı ve belli bir basınç bölgesinde Boyle-Mariotte Yasasının geçerli olduğu yani gazın ideal davrandığı sıcaklığa **Boyle sıcaklığı** adı verilmektedir.

**Bastırılabilme katsayısı**

Bastırılabilme katsayısı

ϰ=-(dV/dp)T = -(-RT/p2)/V=1/p şeklinde gösterilir.

Bu katsayı yükselirken gaz daha kolay bastırılabilir. Katsayı düşerken gazın bastırılabilmesi zorlaşır.

**Bastırılabilme faktörü**

Bastırılabilme faktörü, gerçek gazlar için pV çarpımının ideal gazlar için (pV)i çarpımına oranı şeklinde tanımlanır ve Z ile gösterilir.

Z=pv/(pv)i=pV/RT=pv/nRT

Gazın cinsine göre değişen Z, gazın miktarı sabit tutulunca basınç, sıcaklık ve molar hacim bağımlı değişkenlerinden her hangi ikisine bağlıdır. Gaz ve sıcaklık ne olursa olsun, basınç sıfıra yaklaştığında bütün gazların bastırılabilme faktörleri birbirine ve ideal gazın bastırılabilme faktörü olan 1 değerine eşittir.

Bastırılabilme faktörünün basınçla değişimini alınan gazın cinsinden bağımsız kılmak için indirgenmiş konlar kullanılarak genelleştirilmiş bastırılabilme faktörü diyagramı çizilir (Hougen-Watson diyagramı). Bu diyagramda absiste indirgenmiş basınç değerleri, ordinatta Z bastırılabilme faktörleri çeşitli indirgenmiş sıcaklıklar için çizilmiştir. Normal konlara bağlı olarak maddeler için ancak ayrı ayrı bastırılabilme diyagramları çizilebildiği halde, indirgenmiş konlar kullanılarak tüm maddeler için geçerli olan bir tek bastırılabilme diyagramı çizilebilmektedir.