|  |
| --- |
| **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.** |

**Gerçek gazların hal denklemleri**

Gerçek gazlar için deneysel ve kuramsal yoldan yüzün üzerinde hal denklemi eşitliği bulunmaktadır. Aşağıda en çok kullanılan bazı gerçek gaz denklemleri verilmiştir.

**Kammerlingh-Onnes Denklemi**

1901 yılında ortaya atılan ve gerçek gazların genel denklemi olarak anılan Kammerlingh-Onnes denklemi bir mol için

pV=RTZ=RT(1+B’p+C’p+D’p2+…) şeklinde verilmektedir.

Bu denklem **virial hal denklemi** olarak da bilinir. Bu denklemdeki katsayılar virial katsayılar olarak adlandırılır ve gazın cinsine ve sıcaklığa bağlıdır.

Basınç hacimle ters orantılı olduğundan virial katsayılar yerine hacimle ilişkili yeni virial katsayılar yazıldığında denklem aşağıdaki hele dönüşür.

pV=RTZ=RT(1+ B/V + C/V2 +D/V3 +..:)

Gaz karışımları söz konusu olduğunda karışım için etkileşmeler göz önüne alınarak ortalama virial katsayılar kullanılmalıdır.

**Van der Waals Denklemi**

Hollandalı fizikçi van der Waals tarafından ideal gaz denkleminde iki basit düzeltme yapılarak kendi adıyla anılan ve bir ok gerçek gaz için uygun sonuçlar veren bir denklem ileri sürülmüştür. Moleküller arası çekim kuvvetleri göz önüne alınarak yapılan Δp basınç düzeltmesi ile moleküllerin bastırılamayan hacmi göz önüne alınarak yapılan ΔV hacim düzeltmesi kullanılarak

pivi = (p+Δp)(V-Δv) = RT

eşitliği yazılabilir. Buradaki pi ve Vi sırasıyla ideal gazın basınç ve mol hacmini, p ve V ise gerçek gazın basınç ve mol hacmini göstermektedir.

Moleküller arasında çekme kuvvetinin etkin olduğu gerçek gazın basıncının ideal gazınkine göre daha küçük olması beklenir. Buna göre ideal gazın basıncı pi=p+Δp olmalıdır. İçinde gerçek gaz bulunan bir kabın çeperine çarpmakta olan bir molekül arkasındaki N molekül tarafından çekildiğinden birinci kez N ile orantılı oalan basınç düşmesi, N molekül içinde aynı durum söz konusu olduğundan ikinci kez N ile doğru orantılıdır. N molekül sayısı ile ρ yoğunluğu doğru orantılı, ρ yoğunluğu ile gazın mol hacmi ters orantılı olduğundan N2 ile doğru orantılı olan basınç düşmesi

Δp orantılı N2 orantılı ρ2 orantılı 1/V2

yazılabilir. Buradan a orantı katsayısı ve V=v/n olmak üzere

Δp=a/V2=na/v2

bulunur.

Basınç uygulanan gaz molekülleri ancak birbirine değinceye kadar bastırılabilir. Birbirine değen iki molekül birbiri etrafında her yöne hareket ettiğinden dolayı iki moleküle dıştan teğet olan küre içine başka molekül giremez. Bu kürenin hacmi, içindeki iki molekülün bastırılamayan hacmi olarak düşünülmektedir. Yarıçapı r olan bir molekülün hacmi (4/3)πr3, yarıçapı 2r olan kürenin hacmi ise (4/3)π(2r)3=8(4/3)πr3, bir molekülün bastırılamayan hacmi ise 4(4/3)πr3 yani bir molekül hacminin 4 katı olur.

Buna göre b ile simgelenen bir mol gazın bastırılamayan hacmi ya da ΔV hacim düzeltmesi L Avogadro sabiti olmak üzere

ΔV=b=4(4/3)πr3L

olur. Bu b mol bastırılamayan hacim gerçek gazın V mol hacminden V-b=Vi şeklinde çıkarılarak moleküllerin serbestçe hareket ettikleri ideal gaz varsayımına uyan hacim bulunur.

Van der Waals denklemi bu hesaplananlar dikkate alınarak

1 mol için (p+a/V2)(V-b)=RT

 n mol için (p+n2a/V2)(V-nb)=nRT

olarak yazılabilir.

a ve b sabitleri van der Waals sabitleri olarak bilinir ve gazın cinsine bağlıdır.