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

**Fügasite: Termodinamik Basınç**

İdeal gazlar arasında etkileşme kuvvetlerinin olmadığı varsayılırken gerçek gaz moleküllerinde çekme ve itme kuvvetleri söz konusudur. Molekülleri arasında çekme kuvvetleri etkin olan bir gerçek gazın genleşme sırasında yaptığı iş, aynı koşullardaki ideal gazın yaptığı işten daha küçük; itme kuvvetlerinin etkin olduğu gerçek gazın genleşme sırasında yaptığı iş ise ideal gazın yaptığı işten daha büyüktür. Sıkıştırma sırasında verilen işlerin büyüklüğü ise yukarıda söylenenlerin tersidir. Yani moleküller arasındaki çekme kuvvetleri genleşmeyi zorlaştırıp bastırılmayı kolaylaştırırken, itme kuvvetleri genleşmeyi kolaylaştırıp bastırılmayı zorlaştırmaktadır.

Moleküller arasında çekme kuvvetlerinin etkin olduğu bir gerçek gaz ile ideal gazı karşılaştıralım. Aynı basınçlar arasında yürüyen izoterm ve tersinir olaylardaki iş alışverişleri ideal ve gerçek gazlar için birbirinden farklıdır. Genleşme sırasında ideal gazın yaptığı iş gerçek gazın yaptığı işe göre daha büyük, bastırılma sırasında ise gerçek gaza verilen iş ideal gaza verilen işten daha küçüktür.

Termodinamiğin temel yasalarından türetilmiş olan serbest entalpi değişiminin diferensiyeli

dg=-SdT+Vdp yazılabilir. Sabit sıcaklıkta

dg=Vdp=RT(dp/p)=RTdlnp

yazılabilir.

Bu denklemin iki basınç arasındaki integrali ideal gazların izoterm tersinir genleşme ya da bastırılabilmesindeki işe eşit olarak

ΔG=W=RTln(p2/p1) (tersinir)

elde edilir. İzoterm tersinir olay sırasındaki serbest entalpi değişimine eşit olan bu iş alışverişi izotermin altındaki ideal gazın alana eşit, gerçek gazı altındaki alandan farklıdır. Yani iş alışverişi ideal gazlar için yukarıdaki denklemden hesaplanana eşittir, gerçek gazlar için ise bu eşitlik sağlanamaz. İdeal gaz denklemi yerine gerçek gaz denklemi kullanılarak da bu uyumsuzluğun tamamıyla ortadan kaldırılamadığı görülmüştür.

**Fügasite:** İdeal gazlar için verilen serbest entalpi ve serbest entalpi değişimini veren termodinamik eşitliklerin gerçek gazlar için de geçerli olabilmesi için basınç yerine alınması gerekn yeni hal değişkenine **fügasite** denir.

Bu isim latinced **uçuculuk** anlamına gelen **fleetness** sözcüğünden türetilmiştir.

Basınç yerine fügasite alınarak gerçek gazlara uygulanabilir hale getirilen son iki bağıntı sırasıyla

dG=V dp=RTdlf

ΔG=W=RT ln(f2/f1) (tersinir)

şeklinde yazılabilir. Burada V gerçek gazın molar hacmidir.Bu molar hacim gerçek gazın uyduğu hal denkleminden çekilip yerine konur ve integral alınarak f bulunur. Fügasitenin değişik yöntemlerle belirlenmesi sırasında bu eşitlikten yola çıkılır. Manometre ile ölçülen basınç fügasite değildir.

Saf bir gazın kimyasal potansiyelinin basınca bağlılığı

µ=µo +RT ln(p/po)

eşitliğinden hesaplanır. B

Buradaki po=1 atm standart basıncıdır. µo ise standart basınçtaki kimyasal potansiyeldir.

Termodinamik ölçümlerden yola çıkılarak hesaplanan basınca **termodinamik basınç** denir. Manometre ile ölçülen basıncı termodinamik basınca eşit olan gazlar ideal gazlardır. Termodinamik basıncı manometrik basıncından farklı olan gazlara gerçek gazlar denir.Gerçek gazların termodinamik basıncına fügasite denmektedir.

Buna göre gerçek gazların kimyasal potansiyeli aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

µ=µo +RT ln(f/po)

Gerçek gazların etkin basıncı olan fügasite ile basınç arasında ˠ fügasite katsayısı olmak üzere

 ˠ =f/p

yazılabilir.

Moleküller arası etkileşmelere bağlı olarak ˠ=1, ˠ˃1 ve ˠ ˂1 olabilir. Çekim kuvvetlerin etkin olduğu durumlarda ˠ ˂1, itme kuvvetlerinin etkin olduğu durumlarda ise ˠ˃1 olmaktadır.

**Fügasitenin Sıcaklıkla Değişimi**

Sabit basınçta fügasitenin sıcaklıkla değişimi için

d lnf=dG/RT

ln(f/f’)=(G-G’)/RT

(dlnf/dT)P –(dlnf’/dT)P = (H’-H)/RT2

(dlnf/dT)p = (H’-H)/RT2

elde edilir.

Buradan fügasitenin sıcaklıkla değişimi hesaplanabilir.

**Fügasitenin Analitik Yoldan Bulunması**

Fügasitenin tanımındakji formülden V yerine gerçek gazın uyduğu hal denkleminden veya pV= ZRT denkleminden çekilen değeri yazılıp basıncın sıfıra yakın bir p’ değerinden bir p değerine yükselirken

=

İntegrallerinden biri alınarak p basıncındaki f fügasitesi ve f/p değerinden de fügasite katsayısı bulunur.

**Fügasitenin Grafiksel Yoldan Bulunması**

Sıcaklıkları aynı olan ideal ve gerçek gazların molar hacimleri arasındaki fark α ile simgelendiğinde fügasite için

ln(f/p) = -(1/RT)

denklemi elde edilir. Bu denklemden fügasite analitik olarak hesaplanabilir. Eğer farklı basınçlarda ölçülen α değerleri çizelge halinde verilmişse, son eşitlikteki integral grafiksel yoldan alınarak fügasiteye geçilir.