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

**Karışımların Genel Özellikleri :**

**Derişim: S**abit sıcaklık ve basınçta bir fazda bulunan bileşenlerden birinin miktarını fazın toplam miktarından bağımsız olarak diğer bileşenlerin miktarına bağlayan hal değişkenlerine derişim denir.

**Derişim tanımları :**

**Kütle kesri :** Bir faz içindeki bileşenlerden birinin mi kütlesinin fazın Ʃmi toplam kütlesine oranı kütle kesri olarak tanımlanır.

xi = mi/Ʃmi Ʃmi = 1

Kütle kesirleri toplamı 1 olduğu halde, kütle kesirlerinin 100 ile çarpılmasından bulunan kütle yüzdelerinin toplamı 100 dür.

**Mol kesri :** Bir faz içindeki bileşenlerden birinin ni madde miktarının fazın Ʃni toplam madde miktarına oranı mol kesri

xi = ni/Ʃni = (mi/Mi )/Ʃ(mi /Mi),Ʃxi = 1

olarak tanımlanmıştır.

**Molalite :**Çözücünün 1 kg ‘ında çözünmüş madde miktarına molalite denir. Çözünenin n2 molü çözücünün m1 kg’ında çözülerek hazılanan çözeltinin m molalitesi tanım uyarınca

m/mol kg-1 = (n2/m1) = (m2/M2)/m1

eşitliğinden bulunur. Molalitesiğ verilen bir karışımda daima n1=1kg/M1 kg mol-1 ve n2 = m olduğu hiç unutulmamalıdır.

**Molarite :**Çözeltinin 1 dm3’ünde çözünmüş madde miktarına molarite denir. Çözünenin n2 molü ile toplam hacmi v dm3 olacak şekilde hazırlanan çözeltinin c molaritesi tanım gereği

c/mol dm -3 = (n2/v) = (m2/M2)/v

eşitliğinden bulur.

**Normalite :** Çözeltinin 1 dm3 ’ünde çözünmüş maddelerin eşdeğer madde miktarına **normalite** denir. Çözünen eşdeğer madde miktarı ile toplam hacmi v dm3 olacak şekilde hazırlanan çözeltinin N normalitesi tanım uyarınca yazılan

N/mol dm-3 = = = = = cz2

eşitliğinden bulunur. Burada z2 çözünenin tesir değerliliğidir.

**AÇIK SİSTEMLERİN TEMEL TERMODİNAMİK DENKLEMLERİ:**

Her türden enerji akışına açık olduğu halde madde akışına karşı yalıtık sistemlere **kapalı sistem**, her türden enerji akışı ve madde akışına açık olan sistemlere ise **açık sistem** adı verilir. Kapalı sistemlerde nj ile simgeleyeceğimiz toplam madde miktarı sabit olduğu halde açık sistemlerde değişmektedir. Yalnızca şiddet özellikleri kullanılarak bir mol için yazılan bu denklemler, gerekli kapasite özellikleri kullanılarak nj mol saf madde ve karışım için de yazılabilir. Termodinamiğin birinci ve ikinci yasalarının matematiksel tanımları ve hal fonksiyonları arasındaki matematiksel tanım bağıntılarından yola çıkılarak nj mol saf madde ya da karışım içeren bir kapalı sistem için sırayla

u = f(s, v) , du = Tds – pdv

h = f(s, p) , dh = Tds + vdp

a = f(T, v) , da = -sdT – pdv

g = f(T, p) , dg = -sdT + vdp+

eşitlikleri türetilebilir.

**KISMİ MOLAR ÖZELLİKLER :**

Bir bileşenin bulunduğu karışım içindeki molar hacmi, molar iç enerjisi, molar entalpisi, molar serbest iç enerjisi ve molar serbest entalpisi gibi hal fonksiyonlarına genel olarak **kısmi molar özellik** adı verilir. Kısmi molar özellikler genellikle normal molar özelliklerden farklıdır. Örneğin, normal molar hacmi 18cm3 mol-1 olan suyun etanol içindeki kısmi molar hacmi 14 cm3 mol-1, normal molar hacmi ise 54 cm3 mol-1 ’ dir. Kısmi molar hacimlerin normal molar hacimlerden küçük olması, su ve etanol molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden su-su ve etanol-etanol molekülleri arasındaki çekim kuvvetlerinden daha etkin olmasından kaynaklanmaktadır. Tersi olsaydı, farklı moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinin aynı moleküller arasındaki çekim kuvvetlerinden daha az etkin olduğu sonucuna varılırdı.

Saf maddeler için yaptığımız gibi bir **karışımın** nj molü için termodinamik özellikleri genel olarak f ile, 1 molü için ise F ile simgeleyeceğiz. Bir fazın ya da homojen bir karışımın herhangi bir termodinamik özelliği sıcaklık, basınç ve bileşenlerin molar miktarlarına bağlı olarak yazılıp tam diferansiyeli alınırsa

f = f(T, p, nj) , j = 1, 2, ..., i, ...

df = dT + dp + dn1 + dn2 + ...+ dni + ...eşitliği elde edilir. Alınan f özelliği değiştikçe ilk iki kısmi değişme hızı da değişir. Bu hızların karşılıkları, alınan f fonksiyonuna göre (4.2.10 - 13) eşitliklerinin birinden bulunur. Seçilen özellik hacim olduğunda ise birinci değişme hızı v, ikinci değişme hızı ise - κv değerine eşittir. Diğer kısmi değişme hızları genel olarak

i

şeklinde simgelenir ve **kısmi molar özellik** olarak adlandırılır.

**Gibbs-Duhem denklemi :**

Gibbs ve Duhem sabit basınç ve sabit sıcaklıkta bir karışımdaki bileşenlerin kısmi molar özelliklerinin diferansiyelleri ile molar miktarları ya da mol kesirleri arasında aşağıda izlenen yoldan bir bağıntı türetmişlerdir. Kısmi molar özellik tanımı (4.3.1)’ de yerine yazılarak bulunan diferansiyelin önce belirsiz integrali, sonra da bu integralin yeniden diferansiyeli alınır ve ilk diferansiyel ile kıyaslanırsa Gibbs-Duhem denklemi aşağıdaki şekilde ortaya çıkar.

df = i dni = 1 dn1 + 2 dn2 + ...+ i dni +...

f = i ni + l = 1 n1 +2 n2 + ...+ i ni + ...+ l

df = 1 dni + i dFi = (F1 dn1 + F2 dn2 + ...+ Fi dni + ...) + (n1 d1 + n2 d2 + ...+ ni di + ...)