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

**İdeal Karışımlar**

**İdeal Karışımların Termodinamiği**

Aynı ve farklı moleküller arasındaki etkileşmelerin yaklaşık aynı olduğu karışımlar **ideal karışım**lardır. Molekül yapıları birbirine benzer olan benzen-tolen, klorobenzen-bromobenzen ve silisyum tetraklorür- karbon tetraklorür gibi ikili sıvı karışımlar ideal karışımlara örnek olarak verilebilir. Çok seyreltik çözeltiler de ideal karışım olarak kabul edilebilir.

Katı veya sıvı haldeki karışımın herhangi bir bileşeninin kimyasal potansiyeli

µi (T,p;xi) = µi’(T,p)+RT lnxi

olarak yazılabilir.

İdeal karışımlarda mol kesirleri basınç ve sıcaklıkla değişmeyeceğinden yukarıdaki bağıntıdan yazılan

µi/T = µi’/T + R lnxi eşitliğinde sağ taraftaki ikinci terimin kısmi türevleri (dRlnxi/dT)p=0 ve (Rlnxi/dp)T olacaktır. Buna göre yalnızca ideal karışımlar için geçerli olan Gibbs-Helmholtz denklemleri sırasıyla

[d(µi]/T)/dT]p,x =[d(µ’i/T)/dT]p,x =-Hi/T2

[d(µi]/T)/dp]T,x =[d(µ’i/T)/dp]T,x =-Vi/T2

olur.

Aynı ve farklı moleküller arasındaki çekme ya da itme gibi etkileşmeler aynı olduğundan ideal karışımların hazırlanması sırasında hacim değişimi ve ısı alışverişi gözlenmez. Yani bir ideal karışımda hacim, entalpi ve iç enerji için kısmi molar özellikler saf bileşenlerin aynı koşullardaki molar özelliklerine eşittir.

**Nernst Dağılma Yasası**

Su-eter ve kloroform-su gibi hemen hemen birbiriyle hiç karışmayan iki sıvıdan oluşan bir heterojen sistemin fazlarını α ve β ile simgeleyelim. Birbiriyle karışmayan iki faz üzerine her iki fazda da çözünebilen üçüncü bir madde eklenip iyice çalkalandıktan sonra kendi haline bırakıldığında iki faz birebirinden ayrılır. Yoğunluğu büyük olan faz altta, küçük olan faz üsttedir. Su-eter sisteminde su fazı alttadır. İki fazlı ve üç bileşenli ve bileşenlerin arasında kimyasal tepkime olmayan böyle bir sistem için serbestlik derecesi S=B+2-F=3+2-2=3 olacaktır. Bu şiddet özelliğindeki üç değişkeni basınç, sıcaklık ve çözünen maddenin fazlardan her hangi birindeki derişimi olarak düşünebiliriz. Sıcaklık ve basınç sabit tutulduğunda serbestlik derecesi S=B-F=3-2=1 olur.

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta denge konumunda bulunan bir sistemde çözünmüş olan bir üçüncü i maddesinin fazlardaki derişimleri birbirinden farklıdır. Bu derişimleri xiα ve xiβ şeklinde simgeleyelim.

Fazlara ilave edilen üçüncü madde kimyasal potansiyelinin büyük olduğu fazdan kimyasal potansiyelinin küçük olduğu faza geçiş gösterir. İki fazdaki kimyasal potansiyeller eşit olunca denge kurulur.

Sabit sıcaklık ve basınçta kimyasal potansiyellerin eşit olması fazlar arası termodinamik dengenin kurulması demektir.

Sabit sıcaklık ve basınçta µiα ve µiβ standart kimyasal potansiyelleri sabit olacağından fazlar arası kimyasal denge koşulundan yola çıkılarak

Sıvı (xiα) =sıvı(xiβ) dengesi için

µiβ(T,p;xiβ) = µiα(T,p, xiα)

µ’iβ +RT ln xiβ = µ’iα + RTln xiα

xiβ/ xiα = Ki

bulunur.

Buna **dağılma katsayısı** adı verilir. Fazlar birer ideal karışım olduğu sürece dağılma katsayısı çözünen i maddesinin fazlardaki derişiminden bağımsızdır. Bu yasaya **Nerst Dağılma Yasası** denir.

Son iki bağıntıdan dağılma serbest entalpisi için

ΔG = -RT lnKi

eşitliği yazılabilir.

**Katı-sıvı ve sıvı-sıvı dengeleri: Ekstraksiyon**

Sabit sıcaklık ve basınçta bir maddenin iki fazdaki denge derişimlerinin farklı olmasından yararlanılarak yapılan ayırma işlemlerine **ekstraksiyon (özütleme)** adı verilir.

Katı-sıvı ekstraksiyonunda katı içinde bulunan bir madde bu maddeyi büyük ölçüde çözebilen bir sıvı yardımıyla alınır. Fazlar ayrıldıktan sonra sıvının herhangi bir yoldan uzaklaştırılması ile katı içindeki madde ele geçer. Örneğin ayçiçeği ve pamuk çekirdeklerindeki yağ hekzan ile ekstrakte edilerek çekilir. Katı faza **ekstrakte edilen,** saf sıvıya **ekstrakte eden,** elde edilen sıvı karışımına ise **ekstarkt** adı verilir.

Sabit sıcaklık ve sabit basınçta ardarda yapılan denge ekstraksiyonları ile bir maddenin bir fazdan diğerine nasıl geçtiğini kısaca inceleyelim. Toplam hacmi vi olan birinci faz içinde çözünmüş maddenin kütlesi m olsun. Hacmi v2 olan saf haldeki ikinci sıvı ile ektraksiyon yapılarak denge konumuna ulaşıldığında birinci fazda kalan maddenin kütlesi m1, ikinci faza geçen maddenin kütlesi ise (m-m1) olacaktır. Çözünen miktarının çözücü miktarı yanında çok az olduğunu düşünerek çözünenin fazlar arasında dağılma sırasında fazların hacimlerindeki değişmenin ihmal edilecek kadar az olduğunu kabul edelim. Bir başka deyişle ekstrakte edilen fazın v1 hacmi ile ekstrakte eden sıvının v2 hacmi ekstraksiyon sırasında değişmeden kalsın. Buna göre sabit sıcaklık ve basınçta yapılan birinci ekstraksiyon sonunda molariteye bağlı olarak yazılan dağılma katsayısından ekstrakte edilen birinci fazda kalan m1 madde miktarı için

K=c1/c2=(m1/M)/v/[(m-m1)/M]7v2 = (m1/v1)/[(m-m1)/v2]

M1 = m(Kv1/(Kv1+v2)

eşitliği bulunur. Aynı v2 hacmindeki saf sıvı ile yapılan 2 kez ve n kez ekstraksiyonlar sonunda birinci faz içinde geride kalan madde miktarları için benzer yoldan sırayla

m1 = m1(Kv1/(Kv1+v2) = m(Kv1/(Kv1+v2)2

mn = m(Kv1/(Kv1+v2)n

eşitlikleri türetilebilir. Fazların hacimleri eşit alınarak yapılan ekstraksiyon için son bağıntı

mn = m[K/(K+1)]n

şeklini alır.