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

**Raoult Yasasına Uyan İki Bileşenli Karışımların Faz Diyagramları**

Bir sistemde tüm şiddet özelliklerinin aynı olduğu bölgeye **faz,** hal değişkenleri arasında çizilen ve faz sınırlarını gösteren diyagramlara **faz diyagramı** denir. Faz diyagramları ile hal değişkenleri arasındaki bağımlılık grafiksel yoldan gösterilmektedir.

Bu kesimde buharı ile dengede olan iki fazlı ve her fazında iki bileşen bulunan bir heterojen sistemin olası faz diyagramlarını çizmeye çalışalım. Gibbs’in faz kuralından S=B+2-F=2+2-2=2 olarak bulunur. Bu bağımsız değişken çiftleri sıcaklık-basınç, sıcaklık-bileşim ve basınç-bileşim şeklinde seçilebilir.

Basınç veya sıcaklıktan biri sabit olduğunda sistemin serbestlik derecesi 1 olur. Şiddet özelliğindeki bu bağımsız değişken sıcaklık ve basınç yanında sıvı ya da buhar fazındaki mol kesirlerinden biri olabilir. Bu durumda basınç-bileşim, sıcaklık-bileşim ve buhar fazının bileşimi-sıvı fazın bileşimi arasında iki boyutlu faz diyagramı çizilebilir. Bileşim değişkeni genellikle ikinci bileşenin mol kesri veya kütle kesri olarak alınır. Grafik çizimi verileri denel yoldan elde edilen verilerdir.

**Basınç-bileşim diyagramı**

Sıcaklık sabit tutulduğundaa buharı ile dengede olan iki bileşenli bir sıvı karışımda bileşenlerin p1 ve p2 kısmi basınçları Raoult yasası uyarınca

p1=p1ox1

p2=p2ox2

şeklinde yazılır. Burada p1o ve p2o sırayla birinci ve ikinci bileşenin saf haldeki buhar basınçlarını, x1 ve x2 ise bu bileşenlerin sıvı fazdaki mol kesirlerini göstermektedir. Dalton’un kısmi basınçlar yasasına göre sıvısı ile dengede olan ve ideal gaz karışımı gibi davranan buhar fazının p toplam basıncı, kısmi basınçlarının toplamına eşittir. Buradan toplam basınç x2 mol kesrine bağlı olarak aşağıdaki gibi yazılabilir.

P=p1+p2=x1p1o +x2p2o=p1o81-x2)+p2ox2=p1o+(p2o-p1o)x2

bulunur. Bu doğrunun eğimi (p2o-p1o) dir. Son üç eşitlik için doğrular çizilir.

Sıvı ve buhar fazları iki bileşenli birer ideal karışım olan bu sistem için aynı kısmi basıncı veren Raoult ve Dalton denklemlerinin birbirine eşitlenmesi ile elde edilen

Y2=x2p2o/p

eşitliğinden buhar fazının bileşimine geçilir. Her toplam p basıncındaki y2 değerleri p=f(y2) grafiğine geçirildiğinde şekildeki doygun buhar eğrisi elde edilir. Doygun sıvı doğrusu ile doygun buhar eğrisi arasında kalan bölgede doygun sıvı ile doygun buhar karışımı bulunmaktadır.

**Sıvı-Buhar Dengesi: Damıtma (Destilasyon)**

Birbiri ile yan yana olan sıvı faz ile buhar fazın bileşimlerinin farklı olmasına dayanılarak yapılan ayırma işlemine **destilasyon (damıtma)** denir. Bir bileşenin buhar fazındaki kısmi basıncının sıvı fazdaki mol kesrine oranı **uçuculuk** olarak adlandırılır. Sıvı ve buhar fazları ideal birer karışım olan bir sistemdeki herhangi bir i bileşeninin uçuculuğu Raoult ve Henry Yasalarının matematiksel tanımları kullanılarak

Uçuculuk=pi/xi =pio=Kipo

şeklinde yazılabilir. Sıcaklık aynı olmak koşulu ile saf haldeki buhar basıncı en yüksek olan sıvı en uçucu bileşendir.

İki bileşenli bir karışımda bileşenlerin uçuculukları arasındaki oran **bağıl uçuculuk** olarak tanımlanır. Daha uçucu olan ikinci bileşenin uçuculuğu birinci bileşenin uçuculuğuna oranlanarak bağıl uçuculuk bulunur.

α21=K2/K1=p2o/p1o=(p2/x2)/(p1/x1)=(x1p2)/(x2p1)=(x1y2p)/(x2y1p)=y2/x2((1-x2)/(1-y2))

yazılır.

Buradan y2=p2/p eşitliği kullanılarak hiperbol denklemi elde edilir. Hiperbolün eğriliğini α21 parametresi belirlemektedir.

**Katı-Sıvı Dengesi: Çözünürlük ve Kristalizasyon**

Katı haldeki kimyasal maddenin bir sıvıda homojen olarak dağılmasına **çözünme,** oluşan sıvı karışıma **çözelti** denir. Sabit sıcaklık ve basınçta bir çözelti üzerine daha fazla çözücü ilavesine **seyreltme,** çözünen ilavesine ise **deriştirme** adı verilmektedir.

Sabit basınç ve sıcaklıkta deriştirme işlemi sırasında çözünen derişimi ancak bir sınır değere kadar yükselir ve o değerde sabit kalır. Yeni eklenen katı çözünmeden dibe çöker. Sabit sıcaklık ve basınçta çözünen maddenin saf haldeki katısı ile dengede olan sıvı karışıma **doygun çözelti,** çözünenin doygun çözeltideki derişimine ise **çözünürlük** adı verilir.

Seyreltik bir çözeltiden daha derişik veya doygun bir çözelti elde etmek için sabit basınçta ısıtma ile çözücünün bir kısmının uzaklaştırılması işlemine genel olarak **buharlaştırma** denir. Sabit basınçta doygun çözeltinin buharlaştırılması ile katı fazın ayrılması işlemine **kristalizasyon** denir.