

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ TERMODİNAMİĞİ

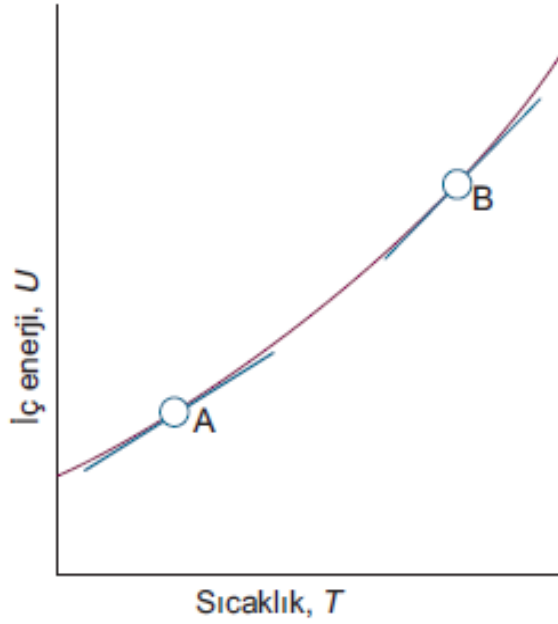
TERMODİNAMİĞİN 1. YASASININ BİZLERE KAZANDIRDIKLARI

İç enerji, U (Tüm enerji içeriklerinin toplamı ötelenme, dönme, titreşim, elektronik, elektromanyetik vs..)

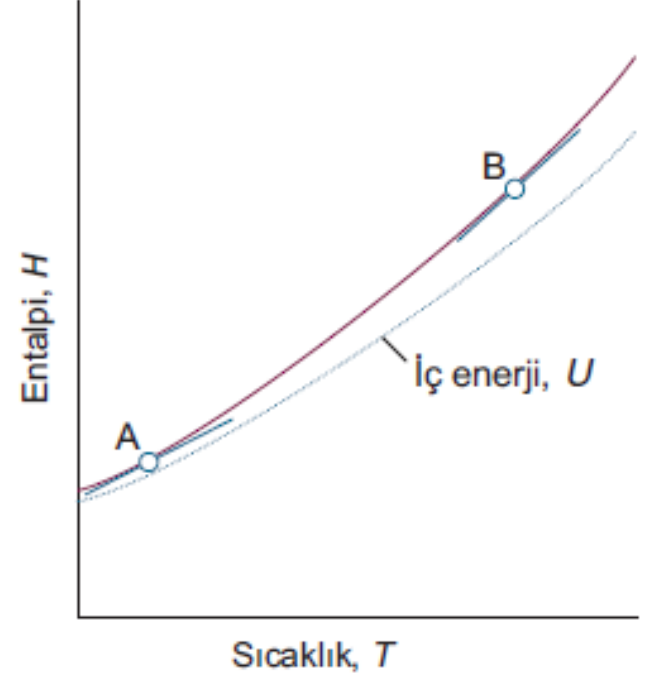
Entalpi, H ($H=U + PV$)

Sabit basınç ısı kapasitesi, C_p $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) P$

Sabit hacim ısı kapasitesi, C_v $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) V$



Şekil 2.10 Bir sistemin iç enerjisi sıcaklık arttıkça artar. Bu grafik, sabit hacimde ısıtılan bir sistemde iç enerjinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Eğrinin herhangi bir sıcaklıktaki eğimi, o sıcaklıkta sabit hacimdeki ısı sığasına eşittir. Buradaki sistem için ısı sığası B noktasında A'dakinden daha büyüktür.

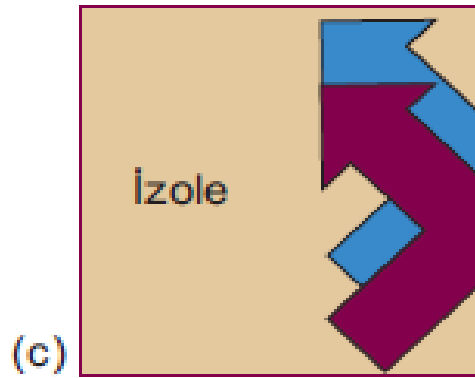
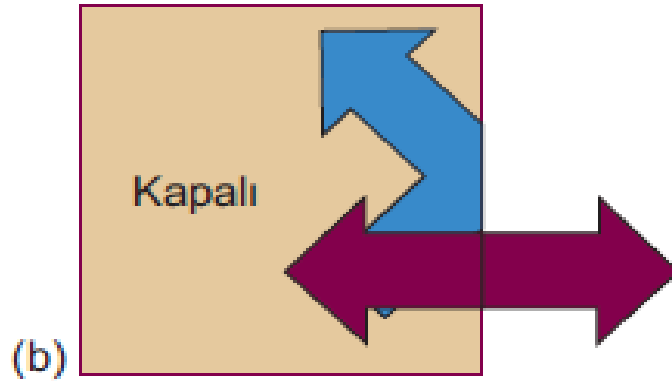
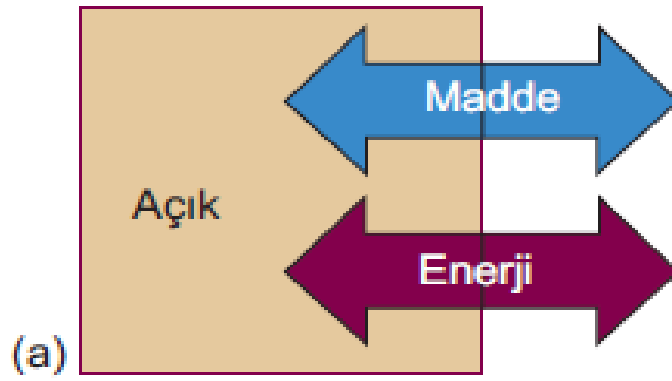


Şekil 2.14 Belirli bir sıcaklıktaki sabit basınç ısı sığası, entalpi – sıcaklık grafiğine (sabit basınçta) o sıcaklıkta çizilen teğetin eğimidir. Gazlar için belli bir sıcaklıkta entalpi – sıcaklık doğrusunun eğimi iç enerji – sıcaklık doğrusunun eğiminden daha büyüktür; yani, $C_{p,m}$ nin değeri $C_{v,m}$ 'den daha büyüktür.

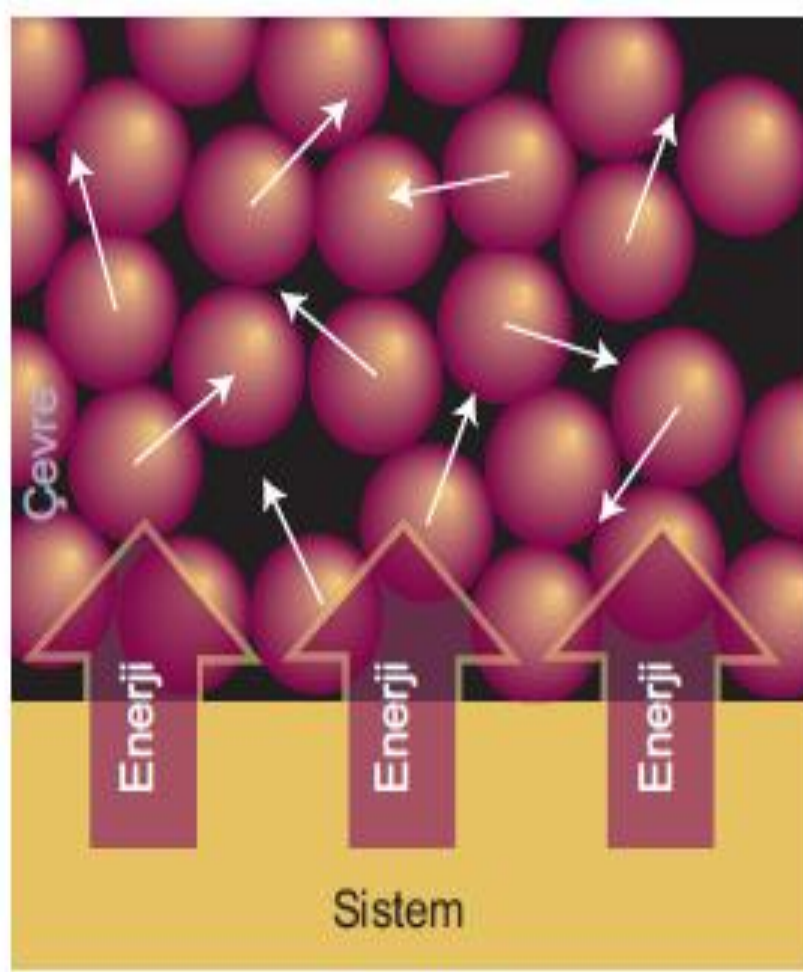
Çizelge 2.2* Molar ısı sığalarının sıcaklıkla değişimi , $C_{p,m}/(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = a + bT + c/T^2$

	a	$b/(10^{-3} \text{ K})$	$c/(10^5 \text{ K}^2)$
C(k, grafit)	16,86	4,77	-8,54
CO ₂ (g)	44,22	8,79	-8,62
H ₂ O(s)	75,29	0	0
N ₂ (g)	28,58	3,77	-0,50

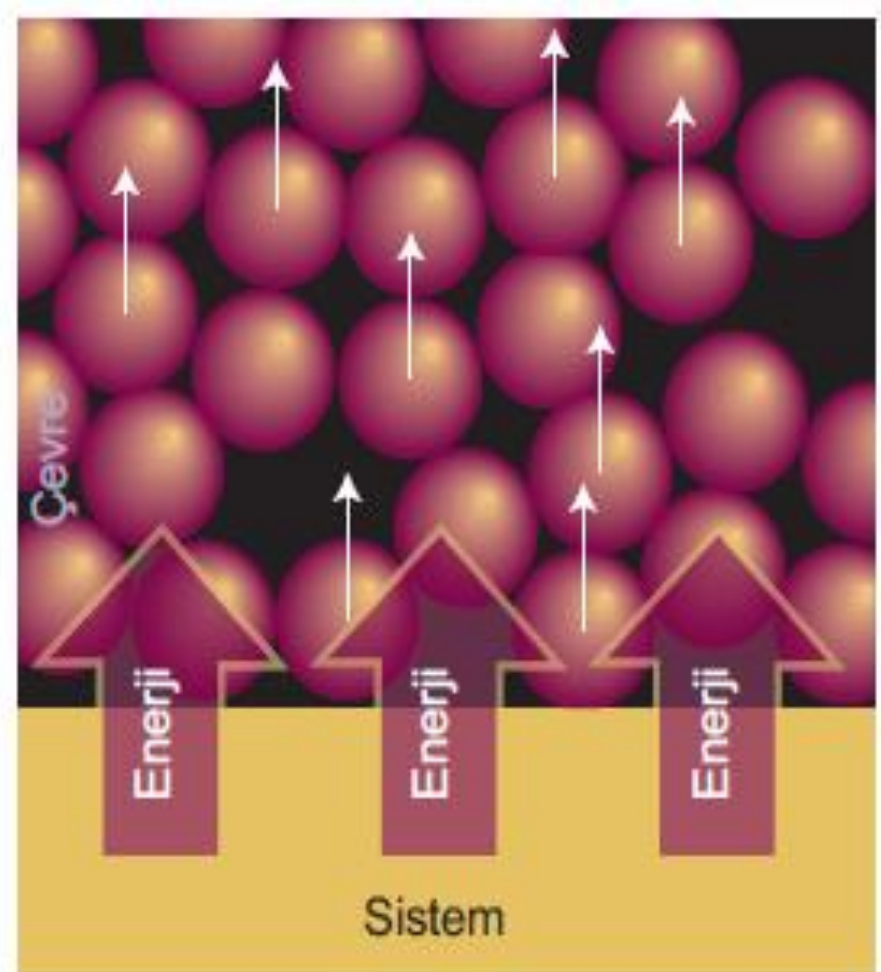
* Daha fazla değer, *Veriler bölümünde* bulunabilir.



Şekil 2.1 (a) Açık sistemle çevre arasında madde ve enerji alışverişi yapılabilir. (b) Kapalı sistemle çevre arasında enerji alışverişi olabilir; ancak madde alışverişi olmaz. (c) İzole sistemle çevre arasında enerji ya da madde alışverişi mümkün değildir.



Şekil 2.3 Enerjinin ısı halinde çevreye akışı, çevredeki atomların düzensiz hareketlerini hızlandırır. Çevreden sisteme enerji akışı sırasında, çevredeki düzensiz hareketlerden (termal hareket) yararlanır.



Şekil 2.4 Sistem iş yaparken çevresindeki düzenli hareketlere katkıda bulunur. Örneğin, burada gösterilen atomlar yukarı kalkan bir yükün atomları olabilir. Yük, aşağı hareket ediyorsa, bu yük sisteme karşı iş yapıyor denir.

Çizelge 2.3* Geçiş sıcaklığında standart erime ve buharlaşma entalpileri,
 $\Delta_{\text{gç}}H^\theta/(\text{kJ mol}^{-1})$

	T_e/K	Erime	T_b/K	Buharlaşma
Ar	83,81	1,188	87,29	6,506
C ₆ H ₆	278,61	10,59	353,2	30,8
H ₂ O	273,15	6,008	373,15	40,656 (298 K'de 44,016)
He	3,5	0,021	4,22	0,084

* Daha fazla değer, *Veriler bölümünde* bulunabilir.

Çizelge 2.4 Geçiş entalpileri

Geçiş	Olay	Sembol*
Geçiş	Faz $\alpha \rightarrow$ faz β	$\Delta_{gçş}H$
Erime	$k \rightarrow s$	$\Delta_{erm}H$
Buharlaşıma	$s \rightarrow g$	$\Delta_{buh}H$
Süblimleşme	$k \rightarrow g$	$\Delta_{süb}H$
Karışma	Saf $\rightarrow$ karışım	$\Delta_{kar}H$
Çözünme	Çözünen $\rightarrow$ çözelti	$\Delta_{çöz}H$
Hidratasyon	$X^{\pm}(g) \rightarrow X^{\pm}(suda)$	$\Delta_{hid}H$
Atomlaşma	Türler(k, s, g) $\rightarrow$ atomlar(g)	$\Delta_{at}H$
İyonlaşma	$X(g) \rightarrow X^{+}(g) + e^{-}(g)$	$\Delta_{iyon}H$
Elektron kazanma	$X(g) + e^{-}(g) \rightarrow X^{-}(g)$	$\Delta_{ek}H$
Reaksiyon	Girenler $\rightarrow$ ürünler	Δ_rH
Yanma	Bileşik(k, s, g) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g), H_2O(s, g)$	Δ_yH
Oluşum	Elementler $\rightarrow$ bileşik	$\Delta_{ol}H$
Aktifleşme	Girenler $\rightarrow$ aktifleşmiş kompleks	$\Delta^{\ddagger}H$

* IUPAC önerisi. Genel kullanımda geçiş alt indis olarak $\Delta H'$ 'a $\Delta H_{gçş}$ şeklinde eklenir.

Çizelge 2.6* Organik bileşiklerin 298 K'deki standart oluşum ve yanma entalpileri

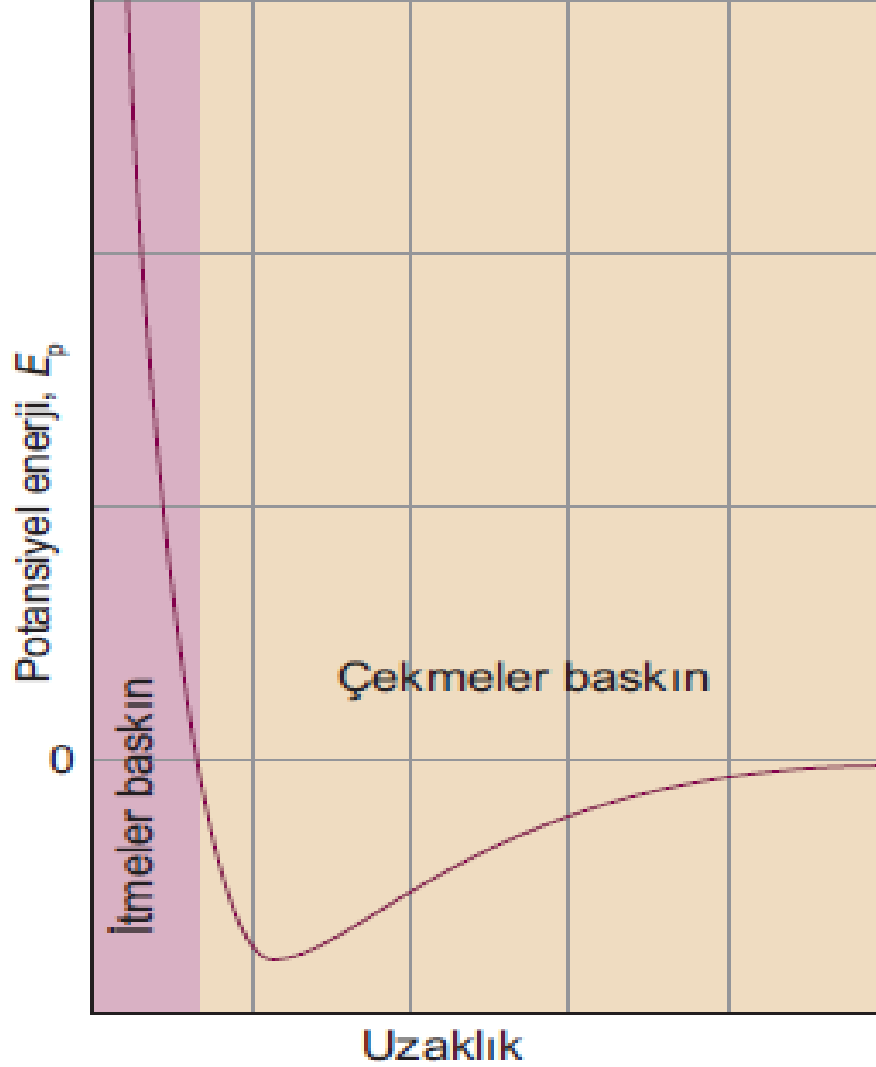
	$\Delta_{\text{ol}}H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{y}}H^{\ominus}/(\text{kJ mol}^{-1})$
Benzen, $\text{C}_6\text{H}_6(\text{s})$	+49,0	-3268
Etan, $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-84,7	-1560
Glikoz, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{k})$	-1274	-2808
Metan, $\text{CH}_4(\text{g})$	-74,8	-890
Metanol, $\text{CH}_3\text{OH}(\text{s})$	-238,7	-726

* Daha fazla değer, *Veriler bölümünde* bulunabilir.

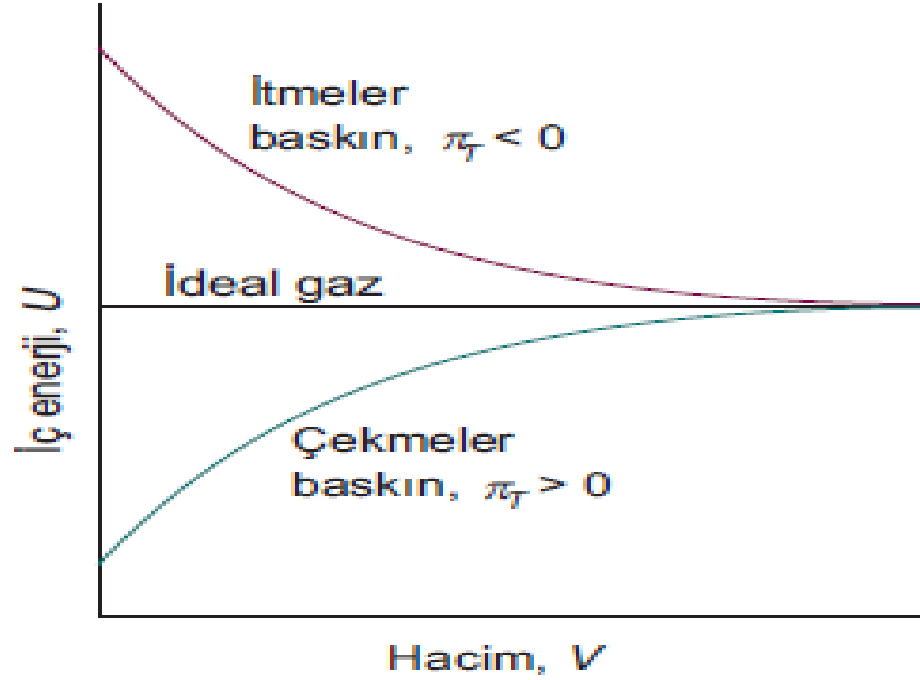
Çizelge 2.8* Bazı anorganik bileşiklerin 298 K'de standart oluşum entalpileri

	$\Delta_{\text{ol}}H^{\theta} / (\text{kJ mol}^{-1})$
$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-285,83
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,82
$\text{NH}_3(\text{g})$	-46,11
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{s})$	+50,63
$\text{NO}_2(\text{g})$	+33,18
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	+9,16
$\text{NaCl}(\text{k})$	-411,15
$\text{KCl}(\text{k})$	-436,75

* Daha fazla değer, *Veriler bölümünde* bulunabilir.



Şekil 1.13 İki molekülün potansiyel enerjisinin aralarındaki uzaklık ile değişimi. Yüksek pozitif potansiyel enerji (çok yakın mesafelerde), moleküller arasındaki etkileşimlerin daha çok itme şeklinde olduğunu gösterir. Potansiyel enerjinin negatif olduğu orta mesafelerde çekme kuvvetleri baskın olur. Uzak mesafelerde (sağ taraf) moleküller arasında etkileşim yoktur ve potansiyel enerji sıfıra gider.



Şekil 2.24 İdeal bir gazın sabit sıcaklıkta iç enerjisi hacme bağlı değildir. Çekim kuvvetlerinin baskın olduğu gerçek bir gazda, hacim arttıkça moleküler arası ortalama uzaklık artacağından, iç enerji de artar. İtme kuvvetleri baskın ise, gaz genişlerken iç enerjisi azalır.

Çizelge 1.6* van der Waals sabitleri

	$a/(\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1,337	3,20
CO ₂	3,610	4,29
He	0,0341	2,38
Xe	4,137	5,16

* Daha fazla değer, *Veriler bölümünde* bulunabilir.

a: moleküller arası etkileşimlerden dolayı basınç düzeltmesi

$$\left(P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right)$$

b: moleküllerin bireysel öz hacimlerinden dolayı hacim düzeltmesi

$$(V - nb)$$

$$P \cdot V = nRT \quad (\text{ideal})$$

$$\left(P + \frac{n^2 \cdot a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

(van der Waals)

Çizelge 2.9* 298 K'de genleşme katsayıları α ve izotermal sıkışabilirlik κ_T katsayıları

	$\alpha/(10^{-4} \text{ K}^{-1})$	$\kappa_T/(10^{-6} \text{ bar}^{-1})$
Benzen	12,4	90,9
Elmas	0,030	0,185
Kurşun	0,861	2,18
Su	2,1	49,0

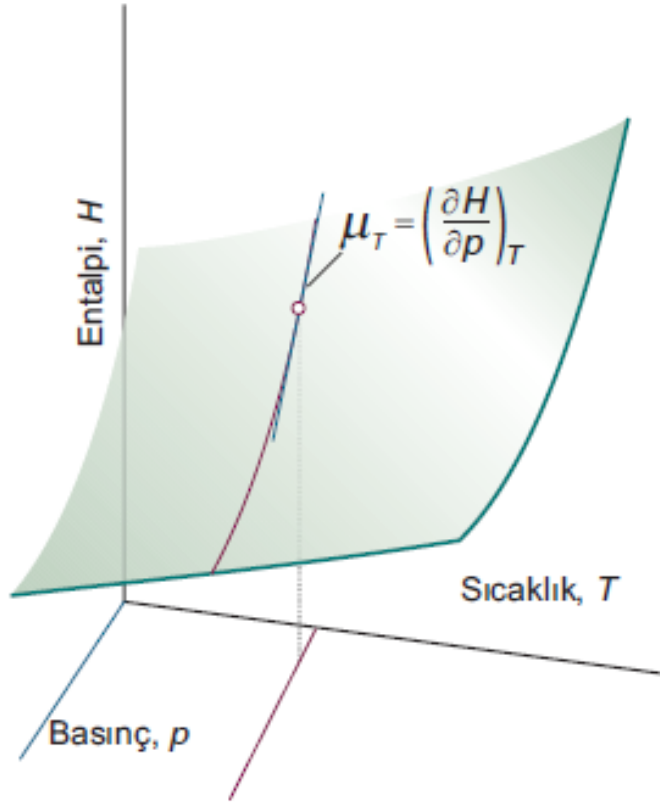
* Daha fazla değer, *Veriler bölümünde* bulunabilir.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

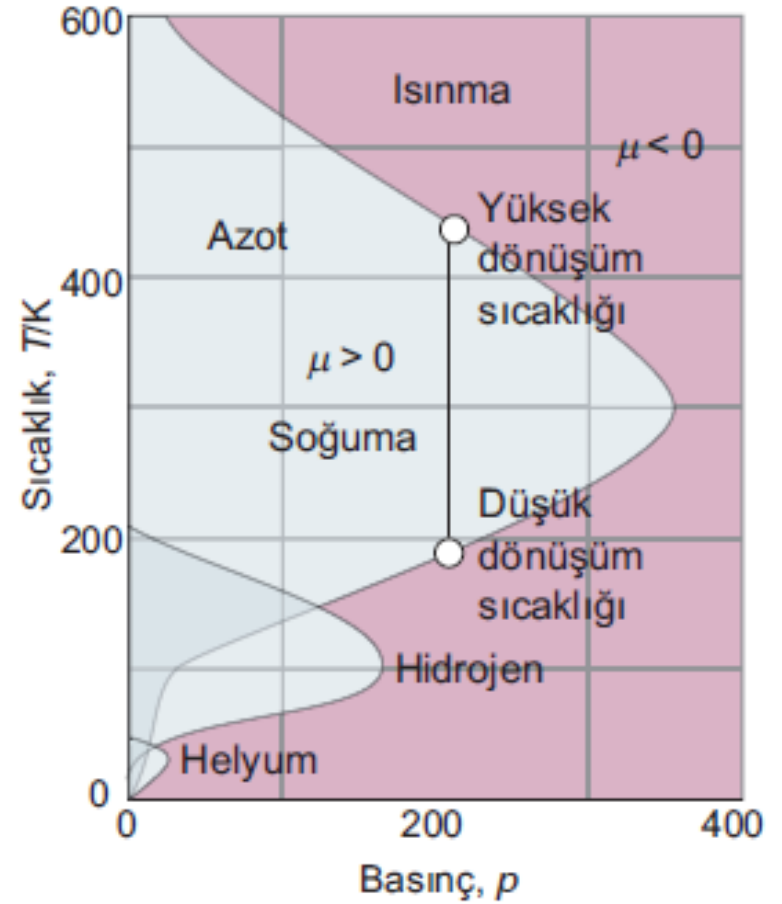
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$$

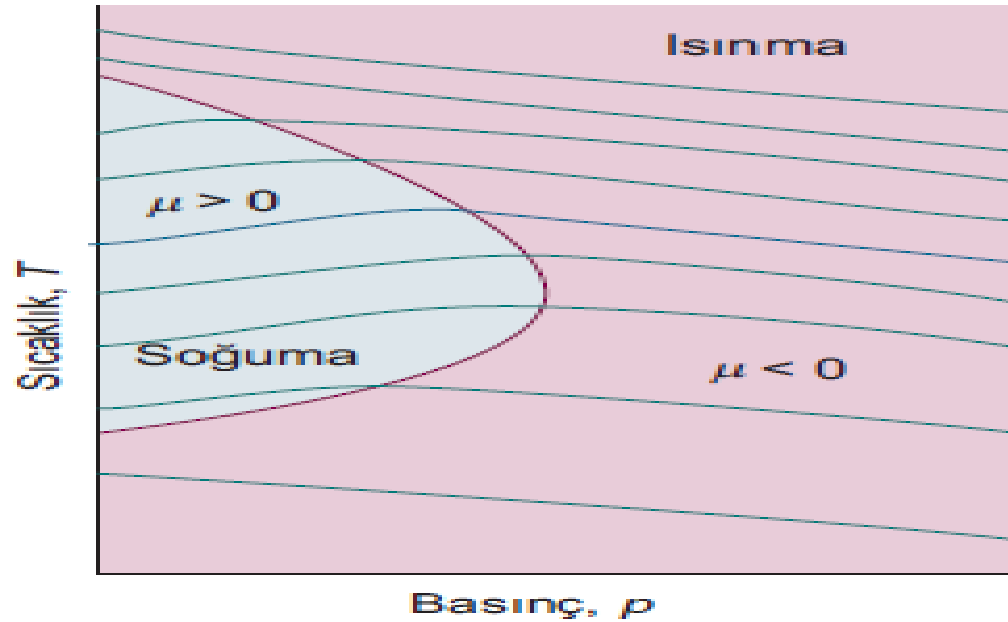
$$\Pi T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$



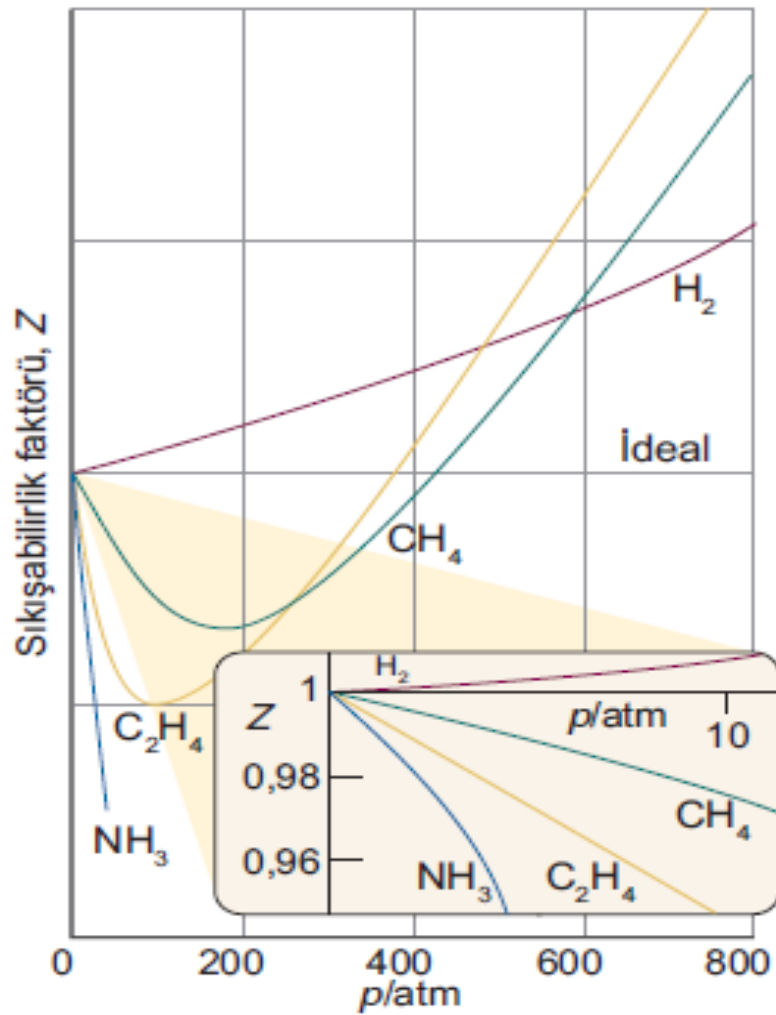
Şekil 2.28 Sabit sıcaklıkta entalpi – basınç eğrisinin eğimi, izotermal Joule-Thomson katsayısını verir.



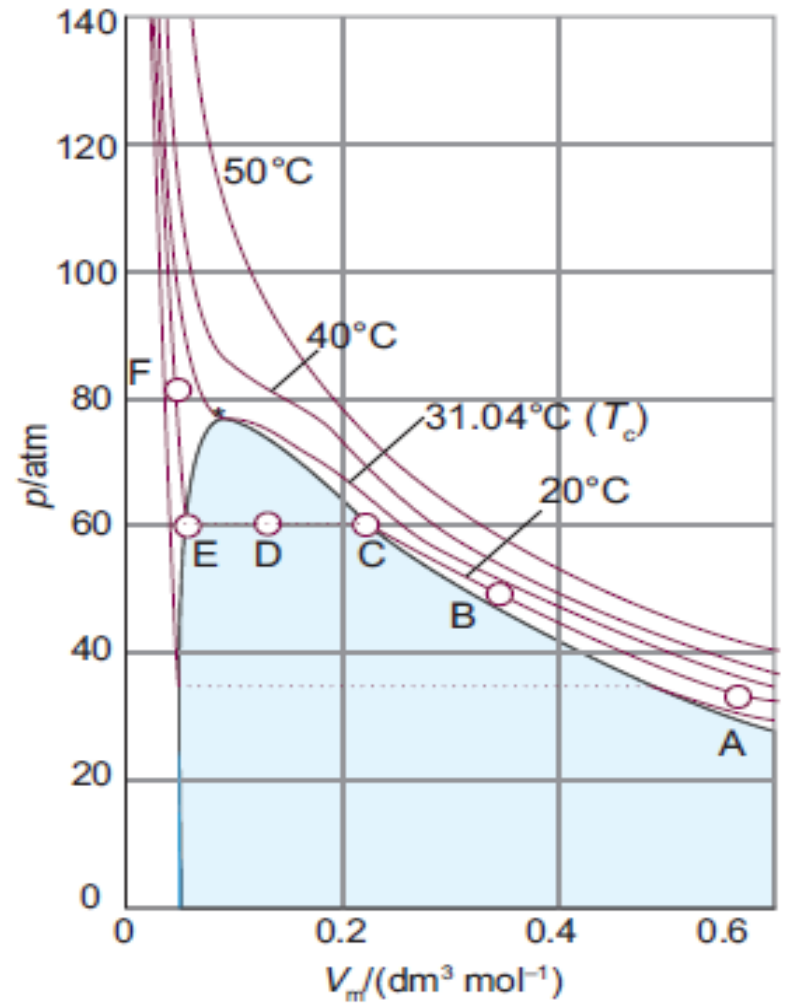
Şekil 2.31 Azot, hidrojen ve helyum gerçek gazlarının dönüşüm sıcaklıkları.



Şekil 2.30 Joule-Thomson katsayısının (μ) işareti koşullara bağlıdır. Katsayı, mavi ile gösterilen sınırların içinde kalan alanda pozitif; dışında ise, negatiftir. Belirli bir basınçtaki sınır değere karşılık gelen sıcaklık, gazın o basınçtaki “dönüşüm sıcaklığı”dır. Belirli bir basınçta, soğutma isteniyorsa, sıcaklık belirli bir değerin altında olmalıdır; ancak sıcaklık çok düşerse sınır çizgisi yeniden geçileceği için ısınma gerçekleşir. Adyabatik koşullar altında basınç azaltılınca, sistemin entalpisi sabit kalır (izentalpik eğriler). İzentalpik eğrilerin eğimlerinin negatiften pozitive döndüğü noktaların geometrik yeri, dönüşüm sıcaklığı eğrisini verir.



Şekil 1.14 0°C'ta bazı gazlar için basınçla Z sıkıştırılabilirlik faktörünün değişimi. İdeal gaz için bütün basınçlarda $Z = 1$ 'dir. Farklı eğime sahip eğrilerde $p \rightarrow 0$ için 1'e yaklaştığına dikkat ediniz.

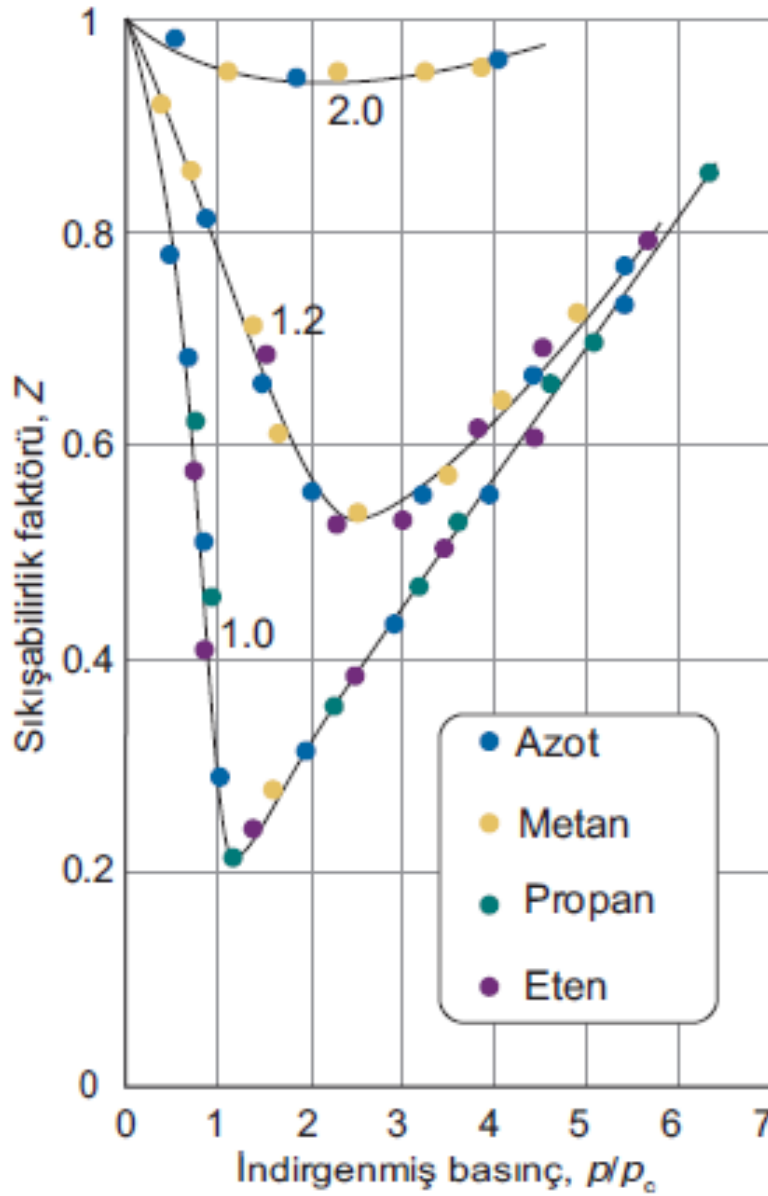


Şekil 1.15 Bazı sıcaklıklar için karbon dioksitin deneysel izotermi. Kritik sıcaklıktaki "kritik izoterm" 31,04°C etiketli olmaktadır. Kritik nokta, yıldız ile işaretlenmiştir.

Çizelge 1.7 Seçilmiş hal denklemleri

	Denklem	İndirgenmiş form*	Kritik sabitler		
			p_c	V_c	T_c
İdeal gaz	$p = \frac{RT}{V_m}$				
van der Waals	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
Berthelot	$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$	$p = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{T_r V_r^2}$	$\frac{1}{12} \left(\frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left(\frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
Dieterici	$p = \frac{RTe^{-a/RTV_m}}{V_m - b}$	$p = \frac{e^2 T_r e^{-2/T_r V_r}}{2V_r - 1}$	$\frac{a}{4e^2 b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
Virial	$p = \frac{RT}{V_m} \left\{ 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right\}$				

* Buradaki indirgenmiş değişkenler Bölüm 1.4c'de tanımlanmıştır.



Şekil 1.21 Dört ayrı gazın indirgenmiş değişkenleri cinsinden grafiğe alınmış sıkışabilirlik faktörleri. Eğriler, $T_r = T/T_c$ indirgenmiş değerlere göre işaretlenmiştir. İndirgenmiş değerlerin kullanımı, gazları tek bir eğri ile ortak değerlendirme imkânı sağlar.

Önemli bağıntılar

Özellik	Bağıntı	Açıklama
Hal denklemi	$p = f(n, V, T)$	
İdeal gaz denklemi	$pV = nRT$	$p \rightarrow 0$ 'da gerçek gazlar için geçerli
Sıcaklık skalaları arasındaki ilişki	$T/K = \theta/^{\circ}\text{C} + 273,15$	273,15 değeri tam kabul edilir.
Kısmî basınç	$p_j = x_j p$	Bütün gazlar için geçerli
Virial hal denklemi	$pV_m = RT(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots)$	B, C sıcaklığa bağlı
van der Waals hal denklemi	$p = nRT/(V - nb) - a(n/V)^2$	a çekme; b itme ile ilgilidir.

→ Önemli bağıntılar arasındaki ilişkileri görmek için Kaynaklar bölümündeki [Yol haritası](#) kısmına bakınız.

Önemli bağıntılar

Özellik	Bağıntı	Açıklama
Termodinamiğin birinci yasası	$\Delta U = q + w$	Tanım bağıntısı
Genleşme işi	$dw = -p_{\text{dış}} dV$	
Sabit dış basınca karşı yapılan iş	$w = -p_{\text{dış}} \Delta V$	$p_{\text{dış}} = 0$ serbest genleşme demektir
İdeal bir gazın izotermal tersinir genleşme işi	$w = -nRT \ln(V_s/V_i)$	İzotermal, tersinir, ideal gaz
Sabit hacimde ısı sığası	$C_V = (\partial U / \partial T)_V$	Tanım
Sabit basınçta ısı sığası	$C_p = (\partial H / \partial T)_p$	Tanım
Isı sığaları arasındaki ilişki	$C_p - C_V = nR$	İdeal gaz
Entalpi	$H = U + pV$	Tanım
Standart reaksiyon entalpisi	$\Delta_r H^\theta = \sum_{\text{Ürünler}} \nu H_m^\theta - \sum_{\text{Girenler}} \nu H_m^\theta$	
Kirchhoff Yasası	$\Delta_r H^\theta(T_2) = \Delta_r H^\theta(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^\theta dT$	
İç basınç	$\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$	İdeal gaz için, $\pi_T = 0$
Joule-Thomson katsayısı	$\mu = (\partial T / \partial p)_H$	İdeal gaz için, $\mu = 0$

→ Önemli bağıntılar arasındaki ilişkileri görmek için Kaynaklar bölümündeki [Yol haritası](#) kısmına bakınız.

T1Y'nin kazandırdıkları

- $\kappa T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) T$

- $\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) H$

- $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) P$

- $\Pi T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) T$

$$\Delta U = q + w$$

$$dU = dq + dw$$

- Sabit bileşimli,
- kapalı,
- sadece genleşme işi var
- tersinir bir değişim söz konusu ise;

$$dq_{\text{rev.}} = TdS$$

$$dW_{\text{rev}} = -pdV$$

$$dU = TdS - pdV$$

- $H = U + PV$

- $dH = dU + pdV + vdP$

- $dH = TdS - pdV + pdV + vdP$

- $dH = TdS + vdP$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = TdS - pdV - TdS - SdT$$

$$dA = -pdV - SdT$$

- $dG = H - TS$

- $dG = dH - TdS - SdT$

- $dG = TdS + VdP - TdS - SdT$

- $dG = VdP - SdT$

$$U = f(S,V) \text{ ise; } \quad dU = TdS - pdV$$

$$H = f(S,P) \text{ ise; } \quad dH = TdS + VdP$$

$$A = f(V,T) \text{ ise; } \quad dA = -PdV - SdT$$

$$G = f(P,T) \text{ ise; } \quad dG = VdP - SdT$$

Hal fonksiyonları tam diferansiabledir.
Tam diferansiellerin çeşitli özellikleri vardır.

$$1) F = f(x,y) \text{ ise; } df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) x dy$$

2) Kısmi türevler herhangi bir sırada alınabilir.

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) x\right) y = \left(\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) y\right) x$$

$$3) \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}$$

4) Euler zincir denklemi

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

5) Tam diferansiyel olma şartı

$$df = g(x,y)dx + h(x,y)dy \text{ ise ; } \quad \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial h}{\partial x} \right)_y$$

U, H, A, G: Tam diferansiyeldir. O halde; 5.maddeye göre;

$$U = f(S,V) \text{ ise; } dU = TdS - pdV \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (6)$$

$$H = f(S,P) \text{ ise; } dH = TdS + VdP \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (7)$$

$$A = f(V,T) \text{ ise; } dA = -PdV - SdT \quad ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad (8)$$

$$G = f(P,T) \text{ ise; } dG = VdP - SdT; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (9)$$

Bu denklemlere Maxwell Denklemleri denir.

$U = f(S,V)$ ise,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) v. dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) s. dV$$

$$dU = TdS - pdV$$

O halde;

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) v = T \quad (\text{Sıcaklığın termodinamik anlamı})$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) s = -P \quad (\text{Basıncın termodinamik anlamı})$$

$H = f(S,P)$ ise,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) p \cdot dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) s \cdot dP$$

$$dH = TdS + VdP$$

O halde;

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right) p = T \quad (\text{Sıcaklığın termodinamik anlamı})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right) s = V \quad (\text{Hacmin termodinamik anlamı})$$

$A = f(T,V)$ ise,

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) v \cdot dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right) T \cdot dV$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) v = -S \quad (\text{Entropinin termodinamik anlamı})$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right) T = -P \quad (\text{Basıncın termodinamik anlamı})$$

$G=f(T,P)$ ise,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) p \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) T \cdot dP$$

$$dG = VdP - SdT$$

O halde;

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) p = -S \quad (\text{Entropinin termodinamik anlamı})$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) T = V \quad (\text{Hacmin termodinamik anlamı})$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) v \quad (1a)$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right) p \quad (1b)$$

$$-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) s \quad (2a)$$

$$-P = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right) T \quad (2b)$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right) s \quad (3a)$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right) T \quad (3b)$$

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right) p \quad (4a) \quad -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right) v \quad (4b)$$

1) Hal fonksiyonlarının kısmi değişim hızları yerine mutlak değeri ölçülebilen hal değişkenleri alınabilir.

2) Hal fonksiyonun bir koşuldaki değişim hızı yerine diğer bir hal fonksiyonunun başka bir koşuldaki değişim hızı alınabilir.

İÇ ENERJİNİN HACİM İLE DEĞİŞİMİ (İÇ BASINÇ KAVRAMI)

$$U = f(V,T) \text{ ise, } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) T \cdot dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) v \cdot dT$$

$$\Pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) T \quad \text{ve} \quad Cv = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right) v$$

$$dU = \Pi_T \cdot dV + Cv \cdot dT$$

$\Pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) T$ olduğuna göre; bunu ölçülebilir hale getirelim.

$U = f(S,V)$ ise,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) v \cdot dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) s \cdot dV$$

h2t dV ile bölelim ; (Niyetimiz $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) T$ yi oluşturmak)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) v \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) s \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right) T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right) T = 1 \text{ dir.}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) v = T \text{ (1a)} \quad \text{ve} \quad -P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) s \text{ (2a)}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) T = T \cdot \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right) T - P \quad \text{şeklinde yazılabilir.}$$

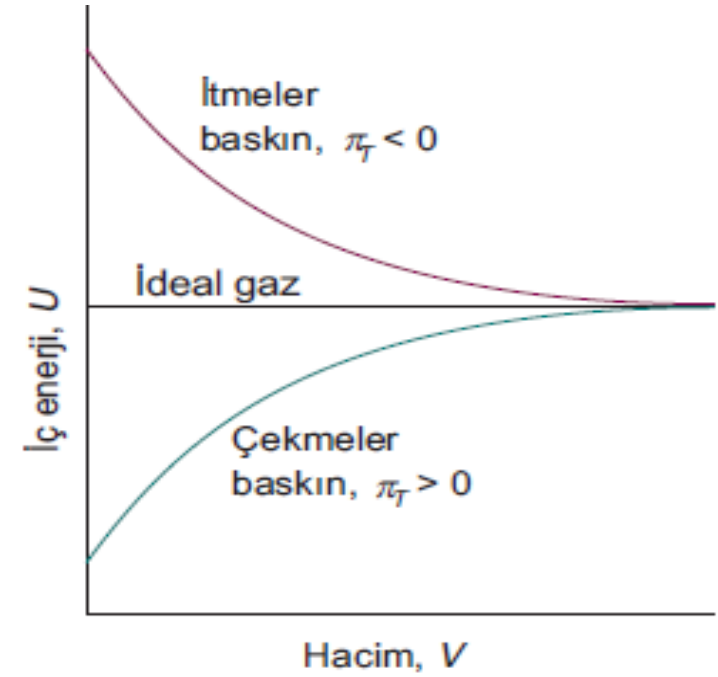
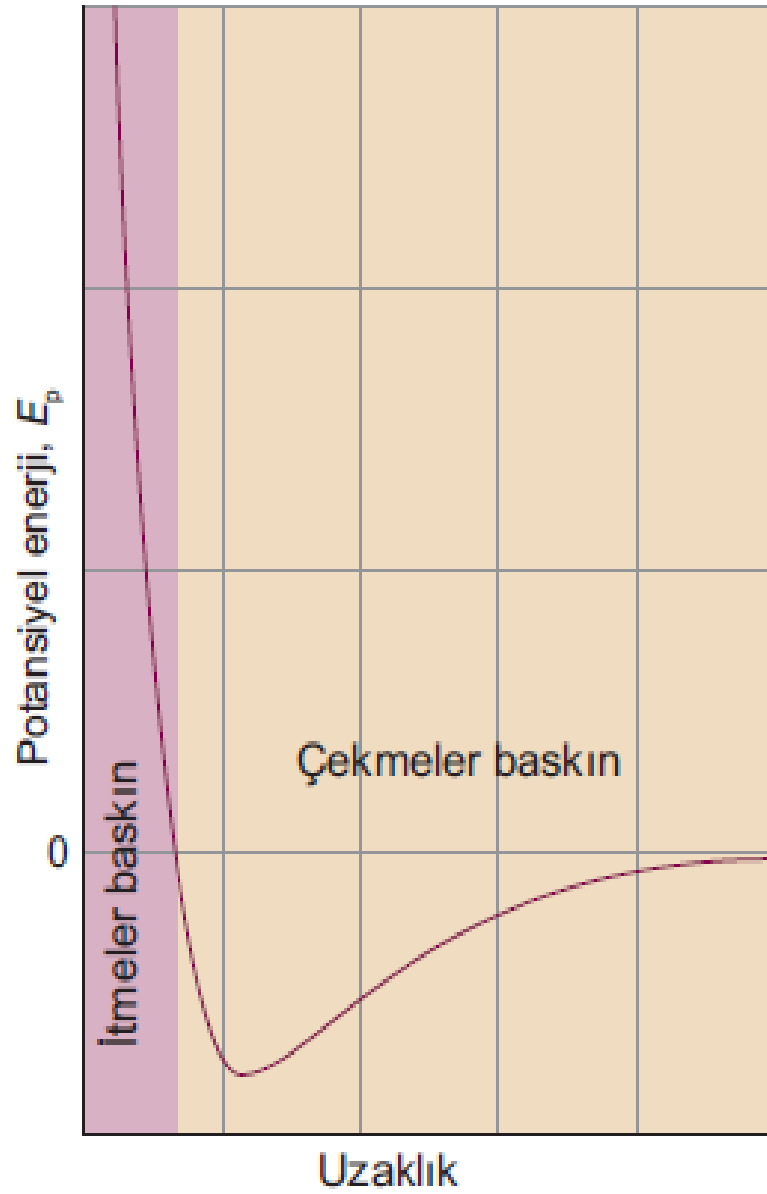
Maxwell denklemlerinden 8 numaralı denkleme göre;

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \text{ olur.}$$

$$\Pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P$$

Böylece iç basınç değeri hal değişkenlerine indirgenmiş olur.



Şekil 2.24 İdeal bir gazın sabit sıcaklıkta iç enerjisi hacme bağlı değildir. Çekim kuvvetlerinin baskın olduğu gerçek bir gazda, hacim arttıkça moleküler arası ortalama uzaklık artacağından, iç enerji de artar. İtme kuvvetleri baskın ise, gaz genişlerken iç enerjisi azalır.

ÖRNEK: İdeal gaz için iç basınç (Π_T) değerini bulunuz?

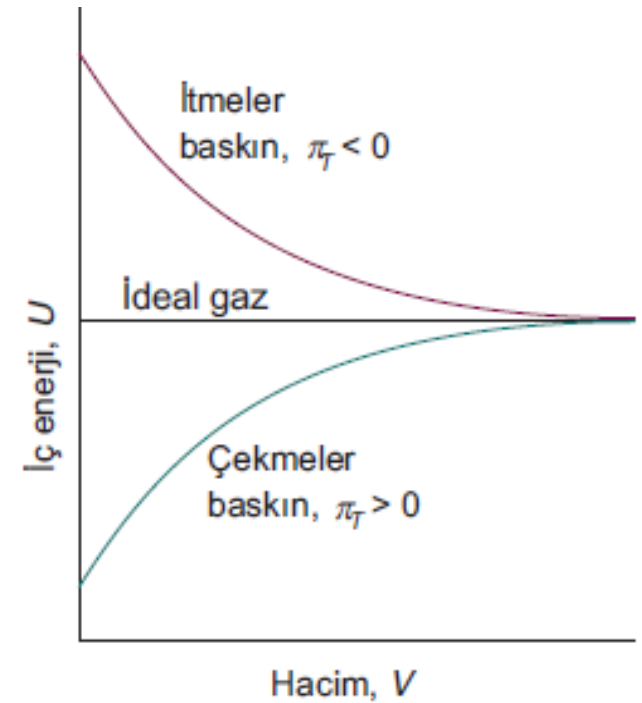
$$\Pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) v - P$$

$$PV = nRT \quad \text{ise ; } P = \frac{nRT}{V}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) v = \frac{nR}{V} \quad \text{olarak elde edilir.}$$

$$\Pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) v - P \quad \text{idi}$$

$$\Pi_T = T \cdot \frac{nR}{V} - \frac{nRT}{V} = 0$$



Şekil 2.24 İdeal bir gazın sabit sıcaklıkta iç enerjisi hacme bağlı değildir. Çekim kuvvetlerinin baskın olduğu gerçek bir gazda, hacim arttıkça moleküler arası ortalama uzaklık artacağından, iç enerji de artar. İtme kuvvetleri baskın ise, gaz genişlerken iç enerjisi azalır.

ÖRNEK: van deer Waals gazı için iç basınç (Π_T) değerini bulunuz?

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT \quad \text{ise;}$$

$$(P + \frac{n^2 a}{V^2}) = \frac{nRT}{(V - nb)}$$

$$P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$\Pi_T = T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \quad \text{idi.}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = \frac{nR}{V - nb} \quad \text{olur.}$$

$$\Pi_T = T \cdot \frac{nR}{V - nb} - \left(\frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) = \frac{n^2 a}{V^2} \quad \text{olarak}$$

bulunur.

ÖRNEK: 50 cm³ hacminde bir bakır numunesi üzerine 100 atm lik ek basınç uygulanırken sıcaklık 5 K artıyor. Toplam hacim değişimini bulunuz?

$$V=f(P,T) \text{ ise; } dV=\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) T. dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) p. dT$$

Bakır için genleşme katsayısı $\alpha = 0,501 \times 10^{-4} \text{ 1/K}$

İzotermal sıkıştırılabilme katsayısı $kT=0,735 \times 10^{-6} \text{ 1/atm}$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) p \text{ (tanım gereği)} \quad \alpha.V = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right) p$$

$$kT = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) T \text{ (tanım gereği)} \quad -kT.V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) T$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) T \cdot dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) p \cdot dT$$

$$dV = -kT \cdot V \cdot dP + \alpha \cdot V \cdot dT$$

$$dV = V(-kT \cdot dP + \alpha \cdot dT)$$

$$dV = 50 \text{ cm}^3 \left(-0,735 \times 10^{-6} \frac{1}{\text{atm}} \cdot 100 \text{ atm} + 0,501 \times 10^{-4} \frac{1}{\text{K}} \cdot 5 \text{ K} \right)$$

$$dV = 8.85 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$$

$$dV = 8.85 \text{ mm}^3$$

ÖRNEK: Joule thomson katsayısı 1.30 K/atm olan 20 °C'deki karbondioksit gazının basıncı sabit entalpide 15 atm'den 2 atm'e düşürülmektedir. Gazın son sıcaklığı kaç °C olur?

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \quad (Tanım gereği)$$

$$\mu = \frac{\Delta T}{\Delta P} \text{ şeklinde yazılabilir.}$$

$$\Delta T = \mu \cdot \Delta P = 1.30 \frac{K}{atm} \cdot (2 - 15) atm$$

$$\Delta T = -17 K = -17 ^\circ C$$

$$T_2 = -17 + 20 = 3 ^\circ C$$

ÖRNEK: Azot gazının 300 K'deki joule thomson katsayısının basınca olan bağımlılığı $\mu = 1.42 \times 10^{-2} + 2.61 \times 10^{-3} \cdot P$ ($^{\circ}\text{C}/\text{atm}$) şeklindedir. Buna göre; sıcaklığı 300 K ve basıncı 60 atm olan azot gazının basıncı 10 atm'e düşürülürse sıcaklığında kaç derece düşme olur?

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right) H \quad (Tanım gereği)$$

$$\mu dP = dT \quad \text{Sınır şartlarını yazarak her 2 tarafın integralini alalım}$$

$$\int_{60}^{10} \mu dP = \int_{300}^{T_{son}} dT$$

$$\int_{60}^{10} (1.42 \times 10^{-2} + 2.61 \times 10^{-3} \cdot P) dP = \int_{300}^{T_{son}} dT$$

$$1.42 \times 10^{-2} \cdot (10 - 60) + \frac{2.61 \times 10^{-3}}{2} (10^2 - 60^2) = T_{son} - 300$$

$$T_{son} = 294.7 \text{ K} = 21.7 ^{\circ}\text{C}$$

GİBBS SERBEST ENERJİSİNİN SABİT BASINÇTA SICAKLIK İLE DEĞİŞİMİ

$G = f(T,P)$ ise,

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dG = VdP - SdT$$

$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ (Gibbs enerjisinin sabit basınçta sıcaklık ile olan değişimi

entropi üzerinden incelenebilir)

Eğim negatif olduğundan dolayı, sıcaklık artınca Gibbs serbest enerjisi azalır.

Gaz halindeki bir maddenin molar entropisi sıvı ve katıya göre daha büyüktür.

Dolayısıyla değişimi de daha büyük olacaktır.

Gibbs serbest enerjisinin sıcaklık ile olan değişimi entropi ile belirlenir.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

Fazların durumuna göre;

$S_{\text{gaz}} > S_{\text{sıvı}} > S_{\text{katı}}$ olduğuna göre;

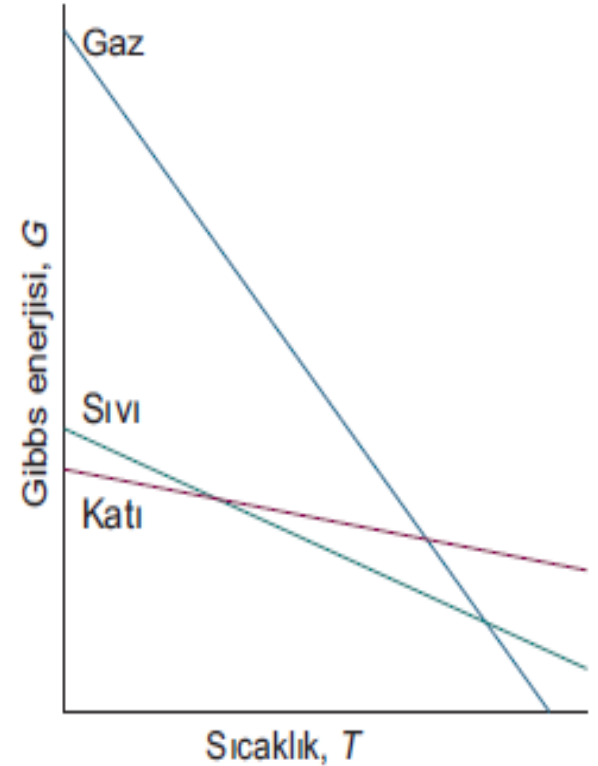
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p (\text{gaz}) > \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p (\text{sıvı}) > \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p (\text{katı})$$

Yani; Gibbs serbest enerjisinin sıcaklık ile olan değişimi

gazlarda en yüksek,

sıvılarda biraz daha düşük,

katılarda ise en düşük seviyededir.



Şekil 3.20 Gibbs enerjisinin sıcaklıkla değişimi, entropiyle belirlenir. Gaz fazının entropisi en büyüktür; bunu takiben sıvı ve katı faz gelir. Gibbs enerjisinin değişimi de, en çok gaz fazında; en az katı fazda olur.

GİBBS SERBEST ENERJİSİNİN SABİT SICAKLIKTA BASINÇ İLE DEĞİŞİMİ

$$G = f(T,P) \text{ ise, } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dG = VdP - SdT$$

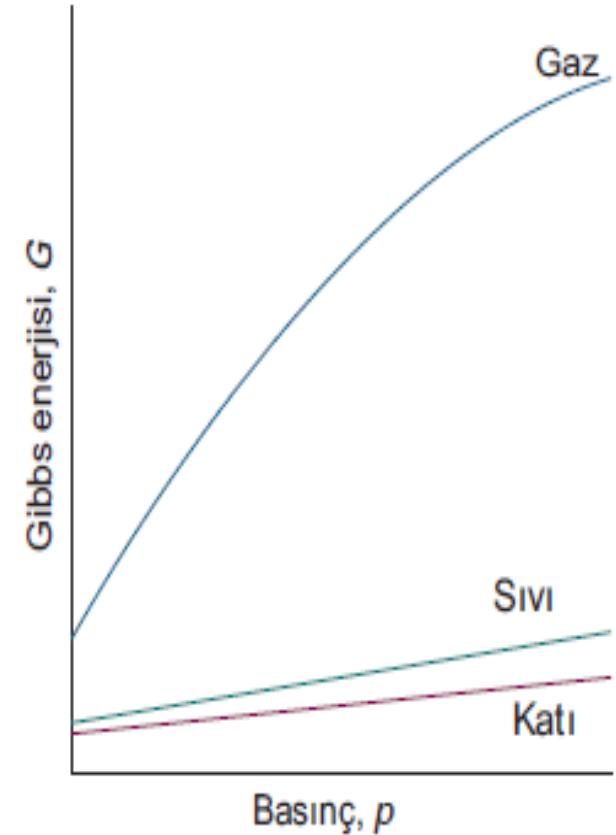
$$\text{O halde; } \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \text{ (Termodinamik anlam)}$$

Buna göre; sabit sıcaklıkta gibbs serbest enerjisinin basınç ile değişimi hacim üzerinden incelenebilir.

Gazların molar hacimleri sıvı ve katıya göre daha büyüktür.

$V_{\text{gaz}} > V_{\text{sıvı}} > V_{\text{katı}}$ olduğuna göre;

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T (\text{gaz}) > \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T (\text{sıvı}) > \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T (\text{katı})$$



KATI VE SIVILARDA GİBBS SERBEST ENERJİSİNİN DEĞİŞİMİ

$$dG = VdP - SdT \quad T = \text{sabit}; SdT = 0$$

$$dG = VdP \quad \text{her 2 tarafın integrali alınır;} \quad \Delta G = \int_{P_i}^{P_f} VdP$$

$$1.\text{sınır şartı : } P=P_i \quad ; G=G(P_i)$$

$$2.\text{sınır şartı : } P=P_f \quad ; G=G(P_f)$$

$$\int_{G(P_i)}^{G(P_f)} dG = \int_{P=P_i}^{P=P_f} VdP$$

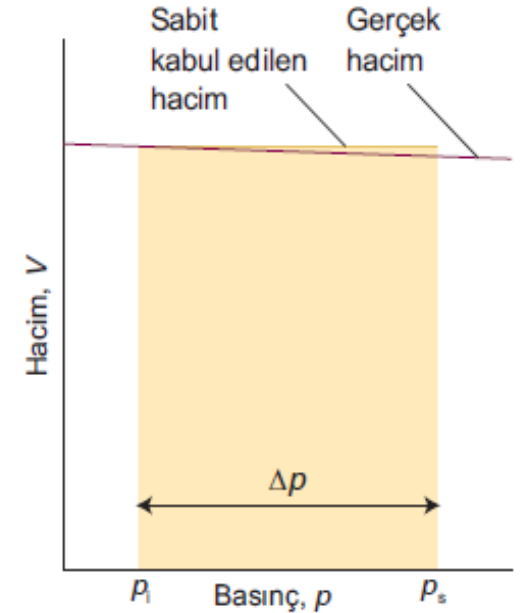
Katı ve sıvıların hacimleri basınç ile çok az değişti
integral dışına çıkar.

$$G_m(P_f) - G_m(P_i) = V_m.(P_f - P_i)$$

$$G_m(P_f) = G_m(P_i) + V_m.(P_f - P_i)$$

$$\Delta P = P_f - P_i \quad V_m \Delta P = \text{ihmal edilebilir.}$$

Dolayısıyla **katı ve sıvılar** için **gibbs enerjisinin basınca bağlı olmadığı** söylenebilir.



Şekil 3.22 Katı ya da sıvıların iki farklı basıncındaki Gibbs enerjileri farkı iki doğru arasında kalan alana eşittir. Burada, hacmin basınç ile değişiminin çok küçük olduğunu varsaydık.

ÖRNEK: 298 K sabit sıcaklıkta basınç değeri 1 bar basınçtan 2 bar basınca çıkarılan a)sıvı suyun b)su buharının molar gibbs enerjisinde meydana gelen değişimi bulunuz?

$$V_m(\text{su}) = 18 \text{ cm}^3/\text{mol} ; \quad 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pascal} ; \quad \text{Pa} = \frac{\text{N}}{\text{m}^2} ; \quad \text{J} = \text{N.m}$$

NOT: a) seçeneğinde sıvı suyu sıkıştırılamayan bir akışkan olarak kabul ediniz. b) seçeneğinde su buharını gaz olarak kabul edebilirsiniz. Gazı da ideal gaz olarak kabul ediniz.

$$dG = VdP - SdT$$

$$T = \text{sabit}; SdT = 0$$

$$dG = VdP$$

her 2 tarafın integrali alınır;

$$\text{1.sınır şartı : } P = P_i ; \quad G = G(P_i)$$

$$\text{2.sınır şartı : } P = P_f ; \quad G = G(P_f)$$

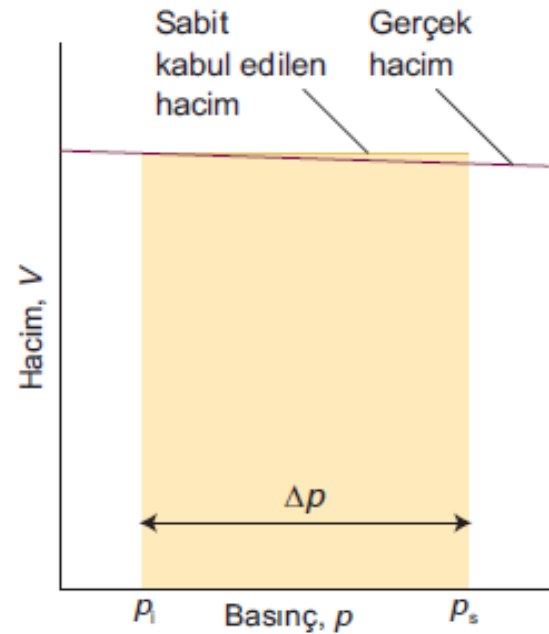
$$\int_{G(Pi)}^{G(Pf)} dG = \int_{P=Pi}^{P=Pf} V dP$$

Katı ve sıvıların hacimleri basınç ile çok az değiştiği için V integral dışına çıkar.

$$G_m(P_f) - G_m(P_i) = V_m \cdot (P_f - P_i)$$

$$= \frac{18 \text{ cm}^3}{\text{mol}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{100 \text{ cm}^3} \times (2 - 1) \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ pascal}}{1 \text{ bar}} \times \frac{1 \text{ N/m}^2}{1 \text{ pascal}} \times \frac{\text{J}}{\text{N.m}}$$

$$= 1.8 \text{ J/mol}$$



Şekil 3.22 Katı ya da sıvıların iki farklı basınçtaki Gibbs enerjileri farkı iki doğru arasında kalan alana eşittir. Burada, hacmin basınç ile değişiminin çok küçük olduğunu varsaydık.

$$b) \int_{G(Pi)}^{G(Pf)} dG = \int_{P=Pi}^{P=Pf} V dP$$

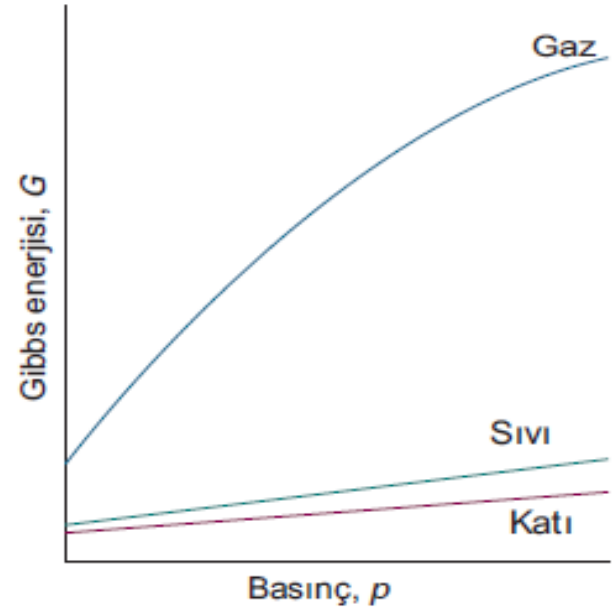
$$PV=RT \text{ ise } V=RT/P$$

$$\int_{G(Pi)}^{G(Pf)} dG = \int_{P=Pi}^{P=Pf} \frac{RT}{P} dP$$

$$G_m(Pf) - G_m(Pi) = RT \ln P$$

$$G_m(Pf) - G_m(Pi) = 8.314 \text{ J/molK} \cdot 298\text{K} \cdot \ln(2/1) = 1700 \text{ J/mol}$$

Dikkat edilirse; gaz değişimi sıvı değişiminin $1700/1.8 = 945$ katıdır.



ÖDEV: Bir faz dönüşümü için $\Delta V = 1 \text{ cm}^3/\text{mol}$ dür. Basınç 1 bar dan 3 Mbar a çıkarıldığında gibbs enerji değişimi ne olur?

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pascal} , \quad 1 \text{ Mbar} = 10^6 \text{ bar} \quad \text{Pa} = \frac{N}{m^2}$$

$$J = N.m$$

ÖDEV: Yoğunluğu 0.917 g/cm^3 olan buzun basıncı 1 bardan 2 bar'a artırılınca buzun gibbs enerjisindeki değişimi bulunuz? $V_m(\text{su}) = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$

GAZLARDA GİBBS ENERJİSİNİN BASINÇ İLE OLAN DEĞİŞİMİ

Gazlarda gibbs enerjisinin basınca olan bağımlılığı çok yüksektir.

$$dG = Vdp - SdT$$

Gazı ideal kabul edersek; $PV=nRT$ ise ; $V=nRT/P$

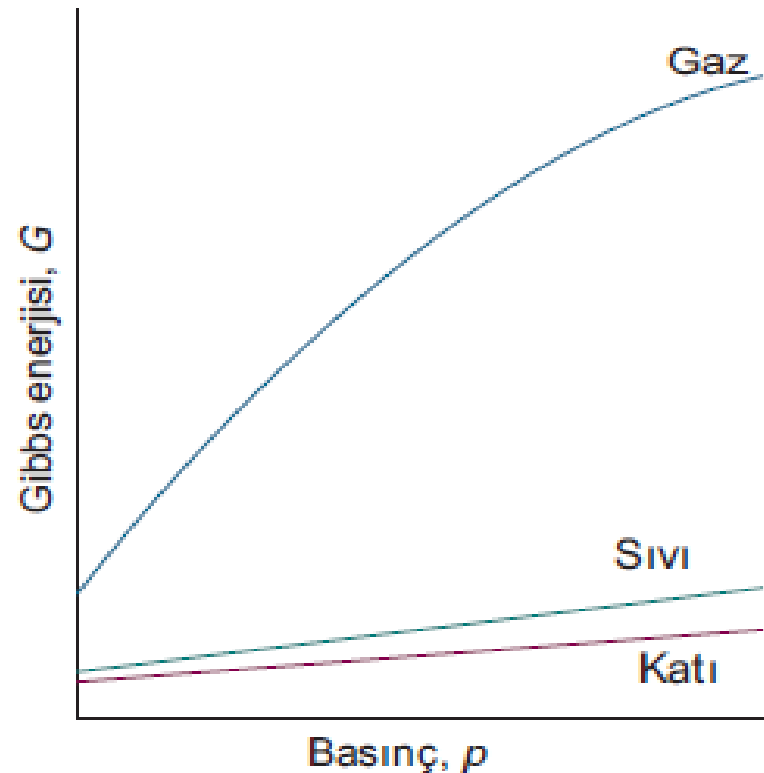
Sınır şartları : $P=P_i$; $G=G(P_i)$

$P=P_f$; $G=G(P_f)$

$$\int_{G(P_i)}^{G(P_f)} dG = \int_{P=P_i}^{P=P_f} \frac{nRT}{P} dP$$

$$G(P_f) - G(P_i) = nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$

$$G(P_f) = G(P_i) + nRT \ln \frac{P_f}{P_i}$$



Şimdi **sınır şartlarını** değiştirelim :

Önceki sınır şartları:

$$P=P_i ; \quad G = G(P_i) ; \quad P = P_f ; G = G(P_f)$$

Yeni sınır şartları:

$$P=1 \text{ bar} ; G = G^{\ominus} ; \quad P = P ; G = G(P)$$

$$G(P) = G^{\ominus} + n.R.T. \ln(P/P^{\ominus})$$

$$G_m(P) = G_m^{\ominus} + R.T. \ln(P/P^{\ominus})$$

$P^{\ominus} = 1 \text{ bar}$ basınç (standart basınç)

SAF BİR MADDENİN KİMYASAL POTANSİYELİ

T1Y ve T2Y bizi G'ye , oda kimyasal potansiyel (μ) kavramına götürür.

Saf bir madde için kimyasal potansiyel $\mu = \frac{G}{n}$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = G_m \quad \text{Dolayısıyla } \mu = G_m$$

Yani kimyasal potansiyel, molar gibbs enerjisine eşittir.

İdeal bir gazın kimyasal potansiyeli

$$G_m(P) = G_m^\ominus + R.T. \ln(P/P^\ominus) \text{ idi.}$$

$$\mu = \mu^\ominus + R.T. \ln(P/P^\ominus)$$

$\mu^\ominus$ = Saf bir gazın 1 bar basınçtaki standart kimyasal potansiyeli

$P^\ominus$ =1 bar basınç (standart basınç)

μ = P basıncındaki kimyasal potansiyel

P=Herhangi bir basınç değeri

Dikkat edilirse ideal bir gazın kimyasal potansiyeli $\ln(P/P^\ominus)$ ile orantılıdır.

$$\mu = \mu^{\ominus} + R.T. \ln(P/P^{\ominus})$$

$$P^{\ominus} = 1 \text{ bar (standart basınç)}$$

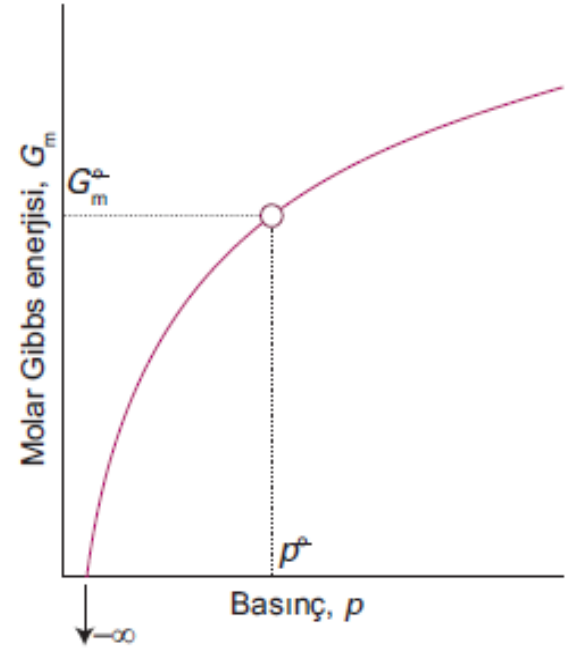
$$\mu = \mu^{\ominus} + R.T. \ln P$$

$$P=2 \text{ bar ise; } \mu = \mu^{\ominus} + R.T. \ln 2 = \mu^{\ominus} + R.T. (0.693)$$

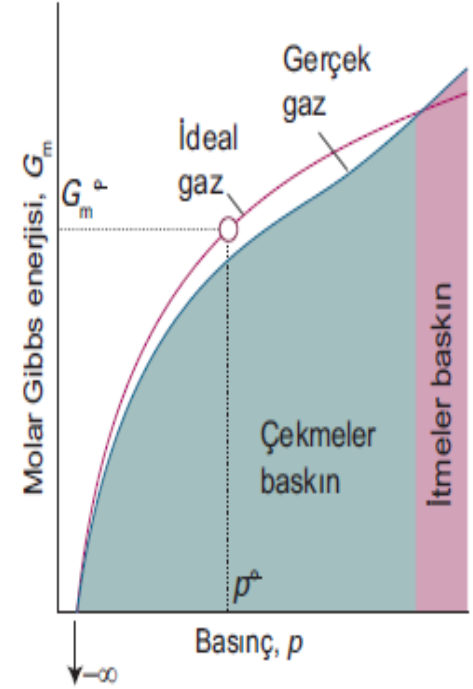
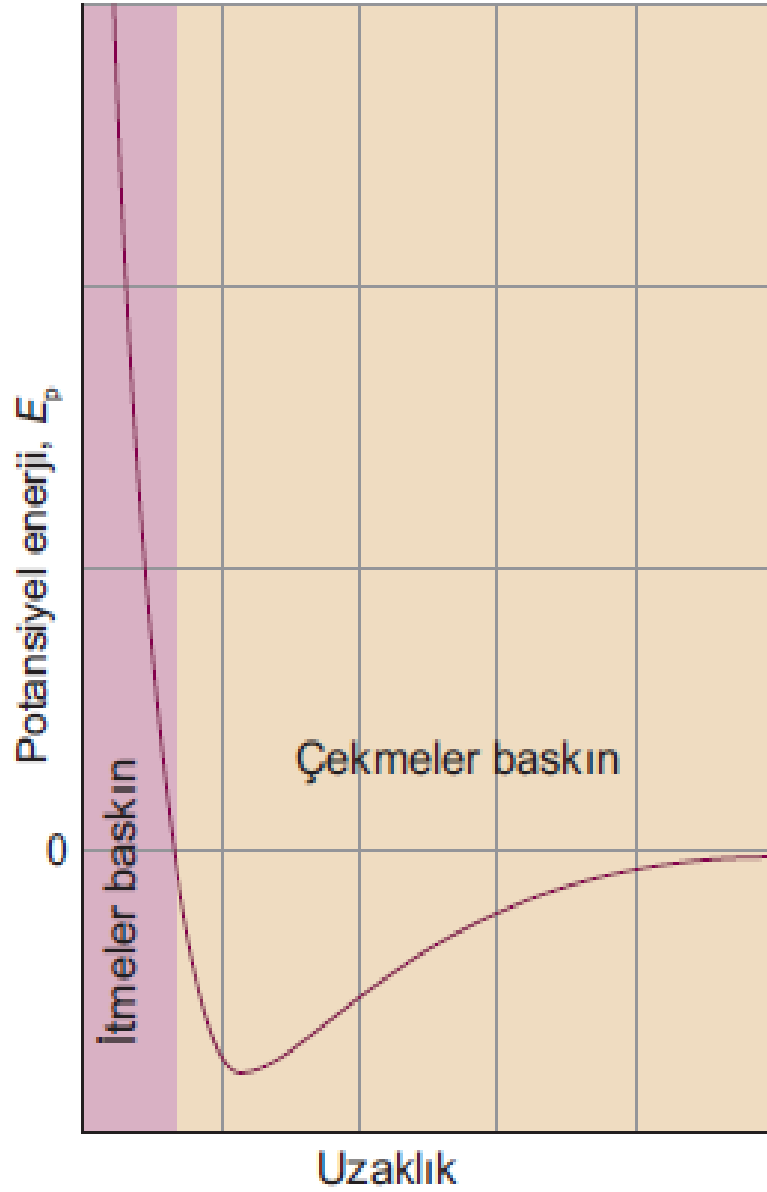
$$P=3 \text{ bar ise; } \mu = \mu^{\ominus} + R.T. \ln 3 = \mu^{\ominus} + R.T. (1.098)$$

$$P=4 \text{ bar ise; } \mu = \mu^{\ominus} + R.T. \ln 4 = \mu^{\ominus} + R.T. (1.386)$$

Dikkat edilirse basınç değeri arttıkça, kimyasal potansiyel değeri de artmaktadır.



Şekil 3.24 İdeal bir gazın molar Gibbs enerjisi $\ln p$ ile orantılıdır ve $p^{\ominus}$ 'da standart değerine ulaşır. Görüldüğü gibi, $p \rightarrow 0$ 'da molar Gibbs enerjisinin değeri sonsuz negatif değerlere ulaşır.



Şekil 3.25 Gerçek gazların molar Gibbs enerjileri. $p \rightarrow 0$ 'a yaklaştıkça Gibbs enerjisinin değeri ideal gazlara yaklaşmaktadır (kırmızı çizgi ile gösterilen). Moleküllerin birbirlerini çekme etkisinin baskın olduğu basınçlarda (orta basınçlar) molar Gibbs enerjisi ideal gazlardan daha düşüktür; yani moleküllerin birbirlerinden kaçma eğilimleri azdır. Yüksek basınçlarda, itme kuvvetleri egemendir ve gerçek gazın molar Gibbs enerjisi ideal gazlardan daha büyüktür. Yani, moleküllerin birbirlerinden kaçma eğilimleri de artmıştır.

FUGASİTE (ETKİN BASINÇ) TANIMI

Orta dereceli basınçlarda

Çekme kuvvetleri baskın olur;

$$f < P$$

*gerçek gazın kimyasal potansiyeli < ideal gazın kimyasal potansiyeli

*moleküllerin kaçma eğilimi daha azdır.

Yüksek dereceli basınçlarda;

*İtme kuvvetleri baskın olur;

$$*f > P$$

*gerçek gazın kimyasal potansiyeli > ideal gazın kimyasal potansiyeli

*moleküllerin kaçma eğilimi artar.

$\mu = \mu^\ominus + R.T. \ln(P/P^\ominus)$ idi. Basınç yerini fugasite'ye bırakır.

$$\mu = \mu^\ominus + R.T. \ln(f/P^\ominus)$$

Düşük basınçlarda (moleküller arası mesafe uzak olur)
 $f=P$

Orta dereceli basınçlarda (moleküller arası mesafe birkaç molekül kadar olur) $f<P$

Yüksek dereceli basınçlarda (moleküller arası mesafe çok yakın, temas derecesinde yakın) $f>P$

$$G_m(P) = G_m^\ominus + R.T. \ln(P/P^\ominus) \text{ idi.}$$

$$\mu = \mu^\ominus + R.T. \ln(P/P^\ominus) \quad \mu \propto P$$

$$G_m(P) = G_m^\ominus + R.T. \ln(f/P^\ominus) \text{ idi.}$$

$$\mu = \mu^\ominus + R.T. \ln(f/P^\ominus) \quad \mu \propto f$$

İdeal	?	Gerçek	Hangi basınçlarda	Mesafe	Durum	Enerji
P	=	f	Çok düşük basınçlarda	Çok uzak	İtme-çekme kuvvetleri ihmal edilir	Çok az
P μ_{ideal}	>	f μ_{gerçek}	Orta dereceli basınçlarda	Birkaç molekül mesafesi kadar	Çekme kuvvetleri baskın (Kaçma eğilimi azalır)	Negatif potansiyel enerji
P μ_{ideal}	<	f μ_{gerçek}	Yüksek dereceli basınçlarda	Temas derecesinde yakın	İtme kuvvetleri baskın (Kaçma eğilimi artar)	Pozitif potansiyel enerji

FUGASİTE NASIL BULUNUR?

Fugasite ile basınç arasındaki ilişki $f = \Theta \cdot P$ ile verilir

Θ = fugasite katsayısı

Θ = f(gazın cinsi, basınç, sıcaklık)

Fugasite katsayısı (Θ) bulunursa, fugasite de bulunmuş olur.

Şimdi fugasite katsayısını bulmaya çalışalım.

$$\int_{G(Pi)}^{Gm(P)} dG = \int_{P=Pi}^{P=Pf} \frac{nRT}{P} dP$$

$$\int_{G(Pi)}^{Gm(P)} dG = \int_{P=Pi}^{P=Pf} \frac{nRT}{P} dP$$

$$\mu = \frac{G}{n} = Gm \text{ idi}$$

$$\mu = \mu^{\ominus} + \int_{P^{\ominus}}^P Vm dP \text{ ise ;} \quad \mu - \mu^{\ominus} = \int_{P^{\ominus}}^P Vm dP$$

$$\mu = \mu^{\ominus} + R.T. \ln(P/P^{\ominus}) \quad \text{idi.} \quad \mu - \mu^{\ominus} = R.T. \ln(P/P^{\ominus})$$

O halde;

$$\int_{P^{\ominus}}^P Vm dP = R.T. \ln(P/P^{\ominus}) = \mu - \mu^{\ominus} \quad (***)$$

	Basınç	Fugasite	İdeal gazın kim.pot.	Gerçek gazın kim.pot.
Başlangıç	P'	f'	μ' ideal	μ'
Son	P	f	μ ideal	μ

İdeal gaz için:

$$\int_{P'}^P (V_m, ideal) dP = R.T. \ln(P/P') = \mu_{ideal} - \mu'_{ideal}$$

Gerçek gaz için:

$$\int_{P'}^P (V_m) dP = R.T. \ln(f/f') = \mu - \mu'$$

(Gerçek gaz) – (İdeal gaz) ifadesini bulalım:

$$\int_{P'}^P (V_m - V_m, ideal) dP = R.T. \ln(f/f') - R.T. \ln(p/p')$$

$$\int_{P'}^P (V_m - V_m, ideal) dP = R.T. \ln[(f/f').(P'/P)]$$

P' sıfıra doğru giderken f' , P' ne yaklaşır. $P'=0$ ise; $P'/f' = 1$ olur. Dolayısıyla;

$$\int_0^P (V_m - V_{m,ideal}) dP = R.T. \ln(f/P)$$

$PV_m = ZRT$ ise; $V_m = ZRT/P$

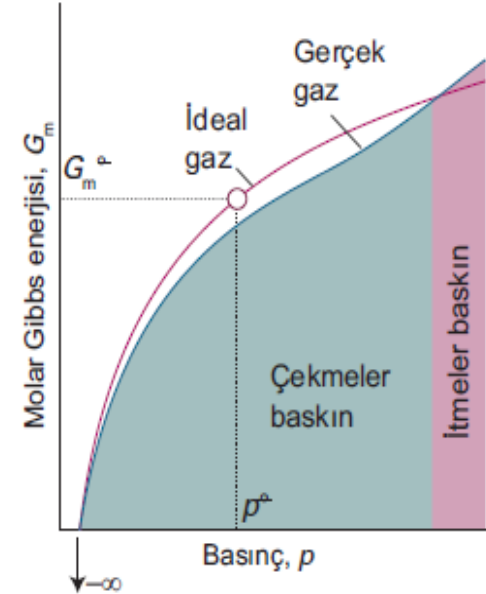
$$\int_0^P \left(\frac{ZRT}{P} - \frac{RT}{P} \right) dP = R.T. \ln(f/P)$$

$$\int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP = \ln \Theta$$

$$\ln \Theta = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP$$

$$f = \Theta.P$$

$$PV_m = ZRT, \quad Z = PV_m / RT$$



Şekil 3.25 Gerçek gazların molar Gibbs enerjileri. $p \rightarrow 0$ 'a yaklaştıkça Gibbs enerjisinin değeri ideal gazlara yaklaşmaktadır (kırmızı çizgi ile gösterilen). Moleküllerin birbirlerini çekme etkisinin baskın olduğu basınçlarda (orta basınçlar) molar Gibbs enerjisi ideal gazlardan daha düşüktür; yani moleküllerin birbirlerinden kaçma eğilimleri azdır. Yüksek basınçlarda, itme kuvvetleri egemendir ve gerçek gazın molar Gibbs enerjisi ideal gazlardan daha büyüktür. Yani, moleküllerin birbirlerinden kaçma eğilimleri de artmıştır.

Çok düşük basınçlarda; (itme ve çekme kuvvetleri ihmal edilir)

$$PV_m = RT \text{ ise; } Z = 1$$

$$Z = 1 \text{ ise } (Z - 1) = 0$$

$$(Z - 1) = 0 \text{ ise; } \ln \Theta = 0$$

$$\ln \Theta = 0 \text{ ise; } \Theta = 1$$

$$\Theta = 1 \text{ ise; } f = P$$

$$\mu_{ideal} = \mu_{gerçek}$$

• Orta dereceli basınçlarda; (çekme kuvvetleri baskın)

- $PV_m < RT \text{ ise; } Z < 1$

- $Z < 1 \text{ ise } Z - 1 < 0$

- $(Z - 1) < 0 \text{ ise; } \ln \Theta < 0$

- $\ln \Theta < 0 \text{ ise; } \Theta < 1$

- $\Theta < 1 \text{ ise; } f < P$

- $\mu_{gerçek} < \mu_{ideal}$

Yüksek dereceli basınçlarda; (itme kuvvetleri baskın)

$$PV_m > RT \text{ ise; } Z > 1$$

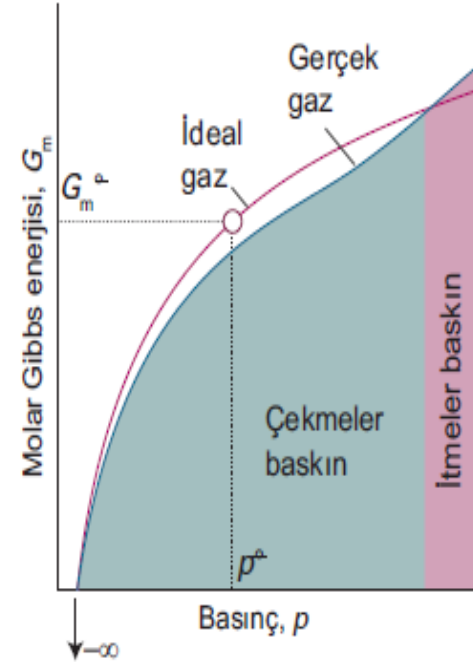
$$Z > 1 \text{ ise } (Z-1) > 0$$

$$(Z-1) > 0 \text{ ise; } \ln \Theta > 0$$

$$\ln \Theta > 0 \text{ ise; } \Theta > 1$$

$$\Theta > 1 \text{ ise; } f > P$$

$$\mu_{\text{gerçek}} > \mu_{\text{ideal}}$$



Şekil 3.25 Gerçek gazların molar Gibbs enerjileri. $p \rightarrow 0$ 'a yaklaştıkça Gibbs enerjisinin değeri ideal gazlara yaklaşmaktadır (kırmızı çizgi ile gösterilen). Moleküllerin birbirlerini çekme etkisinin baskın olduğu basınçlarda (orta basınçlar) molar Gibbs enerjisi ideal gazlardan daha düşüktür; yani moleküllerin birbirlerinden kaçma eğilimleri azdır. Yüksek basınçlarda, itme kuvvetleri egemendir ve gerçek gazın molar Gibbs enerjisi ideal gazlardan daha büyüktür. Yani, moleküllerin birbirlerinden kaçma eğilimleri de artmıştır.

ÖRNEK: Tanecikleri arasındaki çekim kuvvetlerinin olmadığını varsayarak bir van Deer Waals gazının fugasitesini basınca bağlı olarak bulunuz? NH₃ için 10 atm ve 298 K deki fugasietesi hesaplayınız? $b=3.707 \times 10^{-2}$ L/mol , $R=0.082$ Latm/molK

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

$$(P)(V_m - b) = RT$$

$$(V_m - b) = RT/P$$

$$V_m = RT/P + b$$

$$Z = PV_m/RT$$

$$Z = P(RT/P + b) / RT$$

$$Z = (RT + bP)/RT$$

$$Z = 1 + bP/RT$$

$$\ln \Theta = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P}\right) dP$$

$$\ln \Theta = \int_0^P \left(\frac{1 + \frac{bP}{RT} - 1}{P}\right) dP$$

$$\ln \Theta = \int_0^P \left(\frac{bP}{RT P}\right) dP$$

$$\ln \Theta = \int_0^P \left(\frac{b}{RT}\right) dP$$

$$\ln \Theta = \frac{b}{RT} P$$

$$\Theta = e^{\frac{bP}{RT}}$$

$$f = \Theta \cdot P$$

$$f = e^{\frac{bP}{RT}} \cdot P$$

$$f = e^{\frac{3.307 \times 10^{-2} \cdot 10}{0.082 \cdot 298}} \cdot 10$$

$$f = 10.2 \text{ atm}$$

Soruda çekme kuvvetlerinin bulunmadığı varsayılmıştı. Buda itme kuvvetlerinin etkili olması anlamına gelir. O halde fugasite daha büyük olmalıdır ki gerçekten de büyük çıktı.

ÖDEV: Metan gazının 1 molü için Kamerlingh-Onnes denklemi 293 K de $Z = 1 - (a/RT).P + (b/RT).P^2$ olarak verildiğine göre, 293 K ve 300 atm deki fugasitesini bulunuz?

$$a = 4,9 \times 10^{-2} \text{ ; } b = 8,9 \times 10^{-5}$$

$$R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

FUGASİTENİN BAŞKA TÜRLÜ BULUNMASI

$F = \Theta \cdot p$; $Z = f(Tr; Pr)$ olduğunu daha önceden biliyoruz.

$\Theta = f(Tr; Pr)$ olur.

Tr = İndirgenmiş sıcaklık $= T/T_c$;

T = Verilen sıcaklık değeri (K)

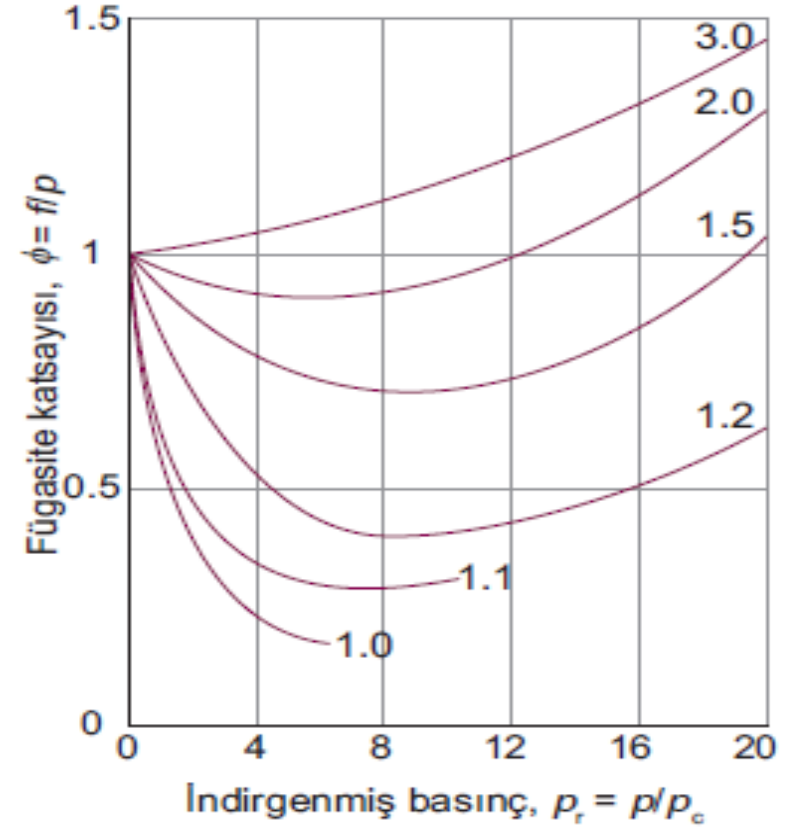
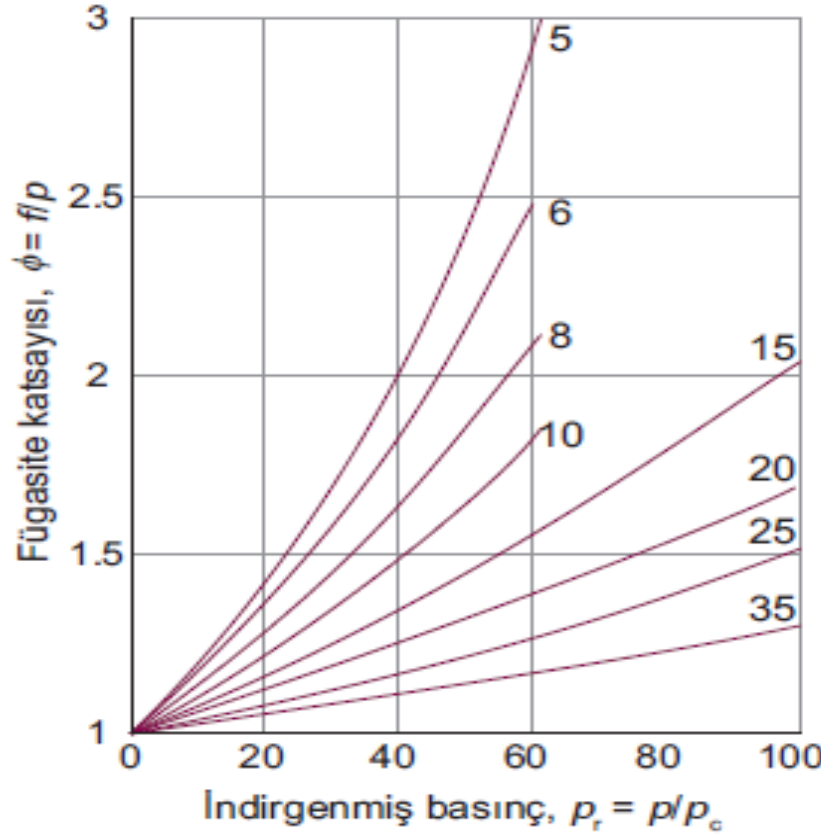
T_c = Söz konusu gazın kritik sıcaklık değeri (K) (Tablolardan okunur)

Pr = İndirgenmiş basınç $= P/P_c$;

P = Verilen basınç değeri (atm)

P_c = Söz konusu gazın kritik basınç değeri (K) (Tablolardan okunur)

$\Theta = f(Tr; Pr)$ Bu durum grafik edilmiştir.



Şekil 3.26 van der Waals gazının fûgasite katsayısının, indirgenmiş değişkenlere karşı grafiği. Eğriler üzerindeki rakamlar indirgenmiş sıcaklık değerlerini ($T_r = T/T_c$) göstermektedir.

Çizelge 3.6* Azotun 273 K'deki fügasitesi

p/atm	f/atm
1	0,99955
10	9,9560
100	97,03
1000	1839

* Daha fazla değer, *Veriler bölümünde* bulunabilir.

ÖRNEK: Azot gazının 0 oC ve 500 atm deki fugasitesini bulalım? Azot için $T_c = 126.2 \text{ K}$, $P_c = 33.5 \text{ atm}$

$$f = \phi \cdot p$$

$$\phi = f(T_r; P_r)$$

Azot için $T_c = 126.2 \text{ K}$, $P_c = 33.5 \text{ atm}$ (verilir veya tablodan okunur)

$$T_r = T/T_c = 273 / 126.2 = 2.16$$

$$P_r = P/P_c = 500 / 33.5 = 14.9$$

$$\phi = f(2.16; 14.9)$$

$\phi = 1.15$ olarak okunur (yaklaşık olarak)

NOT: $\phi > 1$ olduğu için 0 oC ve 500 atm de itme kuvvetleri daha etkindir.

Gerçek gazın kimyasal potansiyeli > ideal gazın kimyasal potansiyeli

$$f = \phi \cdot p = 1.15 * 500 = 575 \text{ atm}$$

ÖDEV:

90 oC ve 580 atm de CO₂ gazının fugasitesini bulunuz?

CO₂ için

T_c=304.2 K

P_c=72.85 atm

ÖRNEK: İdeal bir gazın 40 °C sabit sıcaklıkta basıncının 1.8 atm den 29.5 atm ye getirilmesi sırasındaki kimyasal potansiyel değişimini hesaplayınız?

$$\Delta G_m = G_{m,f} - G_{m,i} = V_m dP - S_m dT$$

Bizden istenen: ΔG_m veya $(G_{m,f} - G_{m,i})$

$$\Delta G_m = G_{m,f} - G_{m,i} = V_m dP - S_m dT \quad T=\text{sabit}; dT=0$$

$$\Delta G_m = G_{m,f} - G_{m,i} = V_m dP \quad V_m = RT/P$$

$$= \int \frac{RT}{P} dP = RT \ln(P_f/P_i) = 8.314 \text{ J/molK} * 313 \text{ K} * \ln(29.5/1.8) = 7.3 \text{ kJ}$$

Not: Daha yüksek basınca getirilen gazın kimyasal potansiyeli artmıştır.

ÖRNEK: Gerçek bir A gazının 200 K ve 50 bar daki fugasite katsayısı 0.72 dir. Bu gazın molar gibbs enerjisinin, aynı şartlarda olan ideal gazın molar gibbs enerjisinden farkını hesaplayınız?

Sorulan: $G_m - G_m^\ominus$

Gerçek gazlar için $G_m = G_m^\ominus + RT \ln(f/P^\ominus)$

İdeal gazlar için $G_m^\circ = G_m^\ominus + RT \ln(P/P^\ominus)$

$$G_m - G_m^\ominus = RT \ln(f/P) = RT \ln \Phi$$

$$= 8.314 * 200 * \ln(0.72) = - 0.55 \text{ kJ/mol}$$

ÖRNEK= 35 g sıvı etanolün (yoğunluğu=0.789 g/cm³) basıncı, sabit sıcaklıkta 1 atm'den 300 atm'e sıkıştırılıyor. Sıvı etanolün hacminin değişim ifadesi $V=V_i(1-K_T.P)$ şeklindedir. Gibbs enerji değişimini bulunuz? $kT= 76.8 \times 10^{-6}$

$$dG=VdP - SdT \quad SdT=0 \quad (\text{Sıcaklık sabit olduğu için})$$

$$dG=VdP$$

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} V dP \quad K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right) T \quad (\text{Tanım gereği})$$

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} V_i (1 - K_T \cdot P) dP$$

$$\rho = m/V \quad \text{ise; } V = m/\rho$$

$$\Delta G = \int_{P_i}^{P_f} \left(\frac{m}{\rho} \right) (1 - K_T \cdot P) dP$$

$$\Delta G = \left(\frac{m}{\rho}\right) \left[\int_1^{300} dP - \int_1^{300} K_T \cdot P \cdot dP \right]$$

$$\Delta G = \left(\frac{m}{\rho}\right) \left[(300 - 1) - K_T \cdot \frac{P^2}{2} \right]$$

$$\Delta G = \left(\frac{35 \text{ g}}{0.789 \text{ g/cm}^3} \right) \left[299 \text{ atm} - 76.8 \times 10^{-6} T \cdot (300^2 - 1^2) / 2 \right] * \frac{1.013 \times 10^5 \text{ N}}{1 \text{ atm m}^2} * \frac{J}{\text{N.m}} * \frac{1^3 \text{ m}^3}{100^3 \text{ cm}^3} = 1328 \text{ J}$$

ÖRNEK : Grafitin yoğunluğu 2.25 g/cm^3 ve elmasın yoğunluğu 3.52 g/cm^3 dür. 25°C de grafitten elmasın oluşumu sırasındaki standart molar Gibbs enerji değişimi 2900 J/mol dür. 25°C 'de (sabit sıcaklıkta) elmas ile grafiti dengede bir arada bulundurmak için uygulanması gereken basıncı hesaplayınız? $C(\text{grafit}) === C(\text{elmas})$

Not : Grafit ve elmasın molar hacimlerinin basınç ile değişmediğini ve sabit olduğunu kabul edebilirsiniz. Standart basıncı 1 atm olarak alabilirsiniz.

$$1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ N/m}^2, \quad 1 \text{ m} = 100 \text{ cm}, \quad \text{N.m} = \text{J} \quad C : 12 \text{ g/mol}$$

Dengede $\mu_{\text{elmas}} = \mu_{\text{grafit}}$

$$d\mu = Vm dP - Sm dT \quad ; \quad \text{Sabit sıcaklıkta } d\mu = Vm dP$$

$$\int_{\mu^\ominus}^{\mu} d\mu = \int_{P^\ominus}^P Vm. dP$$

$$\text{Sınır şartları: } P=P^\ominus ; \mu = \mu^\ominus \quad ; \quad P=P ; \mu = \mu$$

$$\int_{\mu^\ominus}^{\mu} d\mu = \int_{P^\ominus}^P Vm. dP$$

$$\mu - \mu^\ominus = Vm.(P - P^\ominus)$$

$$\mu = \mu^{\ominus} + V_m.(P-P^{\ominus})$$

$$\text{Elmas için: } \mu = \mu^{\ominus}(\text{elmas}) + V_m(\text{elmas}).(P-P^{\ominus})$$

$$\text{Grafit için: } \mu = \mu^{\ominus}(\text{grafit}) + V_m(\text{grafit}).(P-P^{\ominus})$$

$$P^{\ominus} = 1 \text{ atm}$$

P=Denge basıncı

$$\text{Dengede} \quad \mu_{\text{elmas}} = \mu_{\text{grafit}} \quad ; \quad \Delta G=0 \quad ; \quad \Delta \mu=0$$

$$\mu^{\ominus}(\text{elmas}) + V_m(\text{elmas}).(P-P^{\ominus}) = \mu^{\ominus}(\text{grafit}) + V_m(\text{grafit}).(P-P^{\ominus})$$

$$\mu^{\ominus}(\text{elmas}) - \mu^{\ominus}(\text{grafit}) = (V_{m(\text{grafit})} - V_{m(\text{elmas})}).(P-1)$$

$$V_m(\text{grafit}) = 12 / 2.25 = 5.3382 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$V_m(\text{elmas}) = 12 / 3.52 = 3.4122 \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$\mu^\ominus(\text{elmas}) - \mu^\ominus(\text{grafit}) = (5.3382 - 3.4122) \text{ cm}^3 / \text{mol}$$

$$* (P-1) \text{ atm} * \frac{1.013 \times 10^5 \text{ N}}{1 \text{ atm m}^2} * \frac{J}{\text{N.m}} * \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{100^3 \text{ cm}^3}$$

$$\mu^\ominus(\text{elmas}) - \mu^\ominus(\text{grafit}) = 2900 \text{ J/mol} = 0.195 * (P-1)$$

$$P = 14864 \text{ atm}$$

ÖDEV ÇÖZÜMÜ : Metan gazının 1 molü için Kamerlingh-Onnes denklemi 293 K de $Z = 1 - (a/RT).P + (b/RT).P^2$ olarak verildiğine göre, 293 K ve 300 atm deki fugasitesini bulunuz?

$$a = 4,9 \times 10^{-2} ; \quad b = 8,9 \times 10^{-5} ; \quad R = 0,082 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\ln \Theta = \int_0^P \left(\frac{Z-1}{P} \right) dP$$

$$\ln \Theta = \int_0^P \left(\frac{1 - \left(\frac{a}{RT} \right) P + \left(\frac{b}{RT} \right) P^2 - 1}{P} \right) dP$$

$$a/RT = 4.9 \times 10^{-2} / (0.082 \times 293) = 2.04 \times 10^{-3}$$

$$b/RT = 8.9 \times 10^{-5} / (0.082 \times 293) = 3.7 \times 10^{-6}$$

$$\ln \Theta = \int_0^P \left(\frac{-\left(\frac{a}{RT} \right) P + \left(\frac{b}{RT} \right) P^2}{P} \right) dP$$

$$\ln \Theta = \int_0^P - \left(\frac{a}{RT} \right) dP + \int_0^P \left(\frac{b}{RT} \right) P dP$$

$$\ln \Theta = \int_0^P -\left(\frac{a}{RT}\right) dP + \int_0^P \left(\frac{b}{RT}\right) P dP$$

$$\ln \Theta = \int_0^{300} -2.04 \times 10^{-3} dP + \int_0^{300} 3.7 \times 10^{-6} P dP$$

$$\ln \Theta = -2.04 \times 10^{-3} (300 - 0) + 3.7 \times 10^{-6} [(300^2 - 0^2)/2]$$

$$\ln \Theta = -0.612 + 0.1665$$

$$\ln \Theta = -0.4455$$

$$\Theta = 0.64$$

$$f = \Theta \cdot P = 0.64 * 300 = 192 \text{ atm}$$

ÖDEV ÇÖZÜMÜ: 90 oC ve 580 atm de CO2 gazının fugasitesini bulunuz?
CO2 için $T_c = 304.2$ K; $P_c = 72.85$ atm

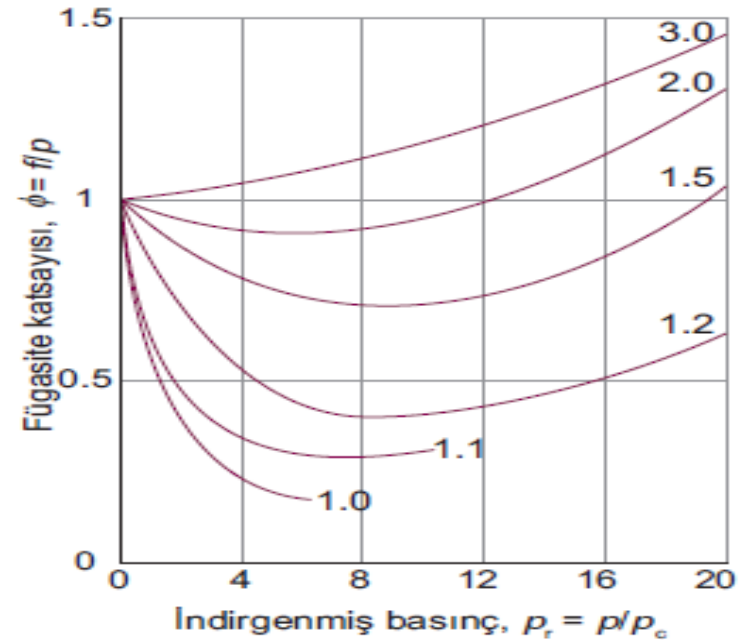
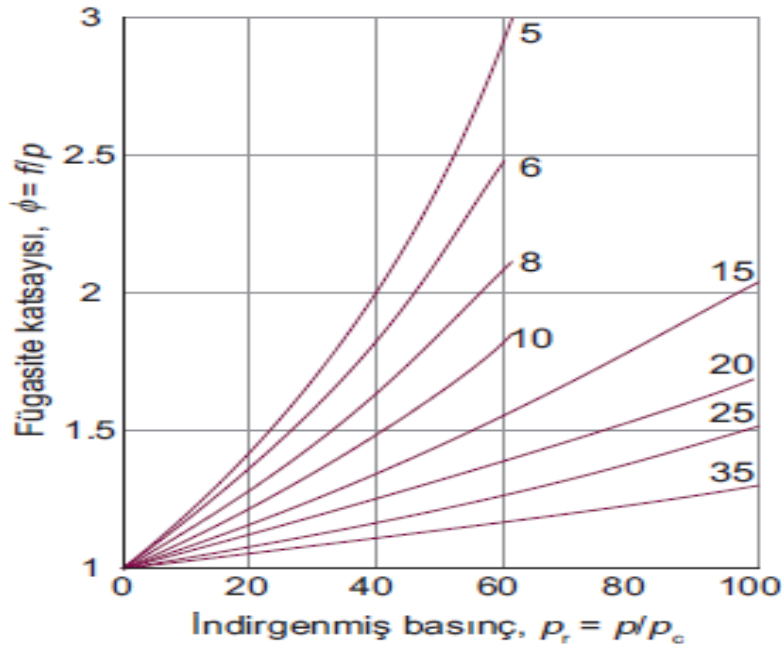
$$\Theta = f(T_r, P_r) \quad f = \Theta * P$$

$$T_r = T/T_c = 363/304.2 = 1.19 \text{ (yaklaşık olarak 1.20 olabilir)}$$

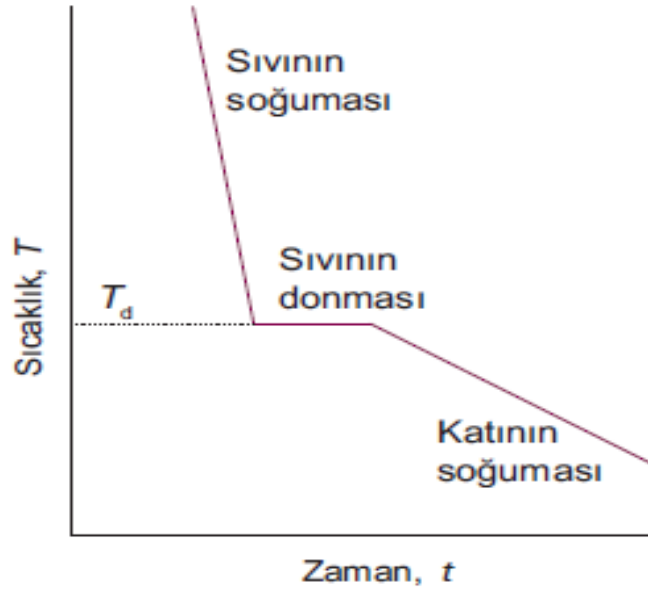
$$P_r = P/P_c = 580/72.85 = 7.96 \text{ (yaklaşık olarak 8 olabilir)}$$

$$\Theta = f(1.2, 8) = 0.4 \text{ olarak okunur.}$$

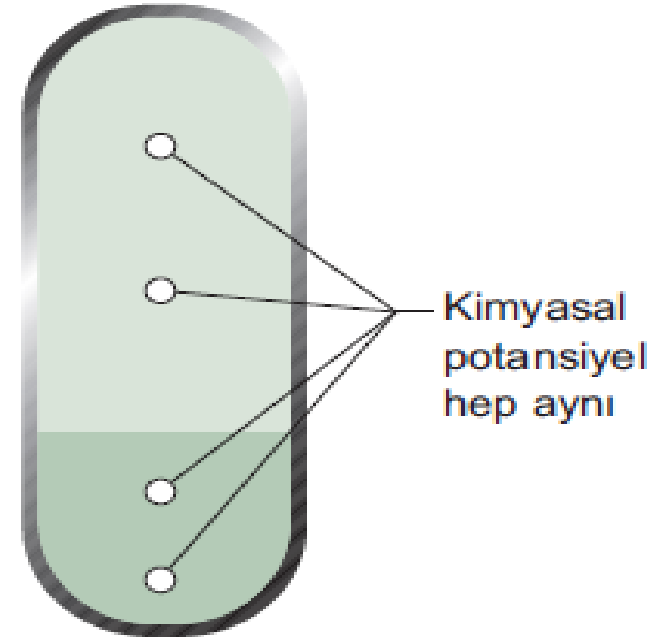
$$f = 0.4 * 580 = 232 \text{ atm}$$



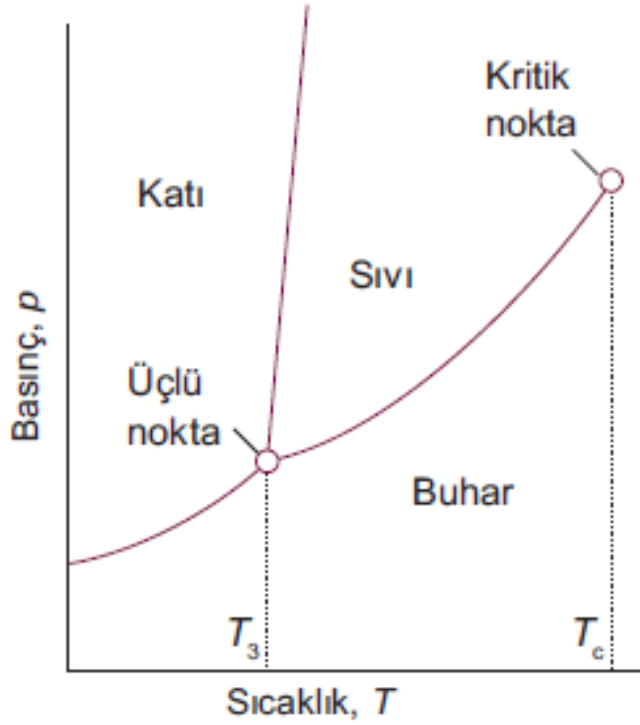
SAF MADDELERİN FİZİKSEL DÖNÜŞÜMLERİ



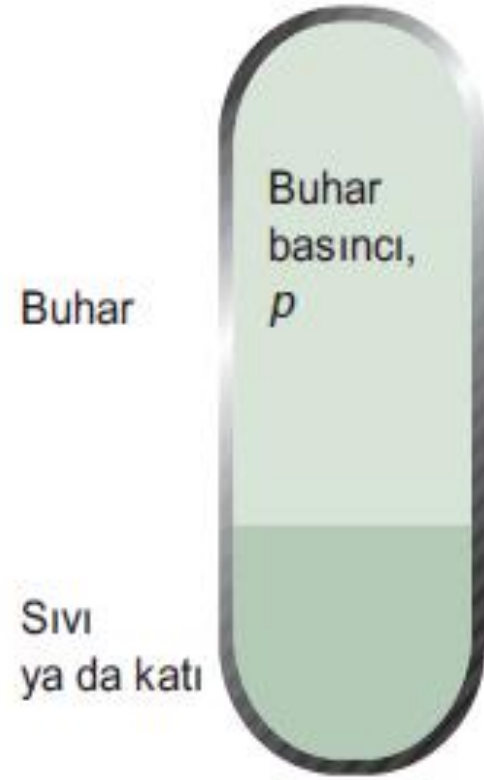
Şekil 4.2 Sabit basıncıdaki bir soğuma eğrisi. Eğrinin yatay kısmı, birinci dereceden ekzotermik bir geçiş olan donma sırasında sıcaklık düşmesindeki duraklamaya karşılık gelmektedir. Bu duraklama, geçiş gözle izlenecek durumda olmaması halinde bile T_f 'nin yerinin tespit edilmesini sağlar.



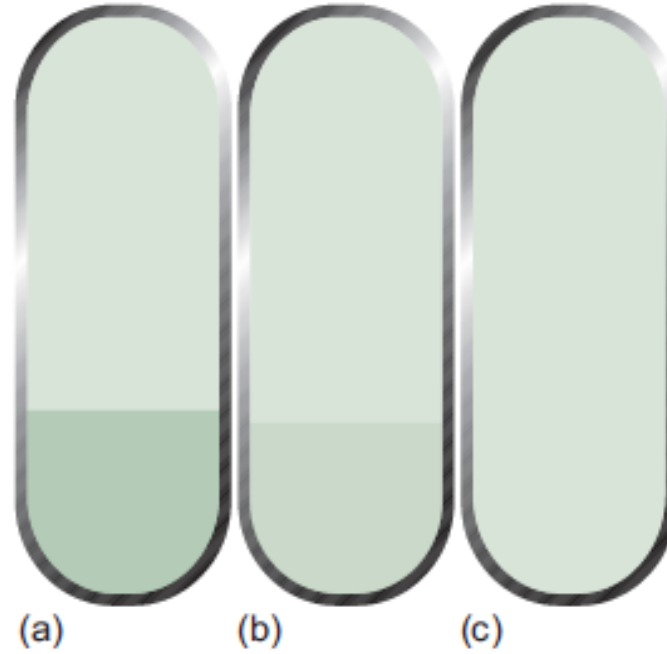
Şekil 4.3 İki veya daha fazla faz dengede olduğu zaman, bir maddenin (veya bir karışımındaki bir bileşenin) kimyasal potansiyeli, her bir fazda ve her bir fazın bütün noktalarında aynıdır.



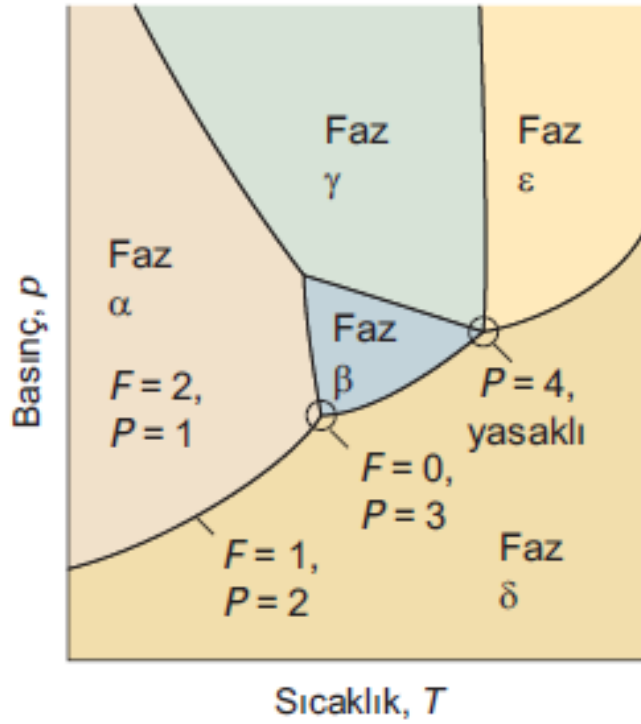
Şekil 4.4 Faz diyagramı üzerinde katı, sıvı ve gaz fazının kararlı olduğu (yani molar Gibbs enerjisinin en düşük olduğu) basınç ve sıcaklık bölgelerinin gösterimi. Örneğin, düşük sıcaklık ve yüksek basınçlarda katı faz en kararlı fazdır. İleride, bölgeler arasındaki kesin sınırların yerlerinin nasıl bulunduğu değinilecektir.



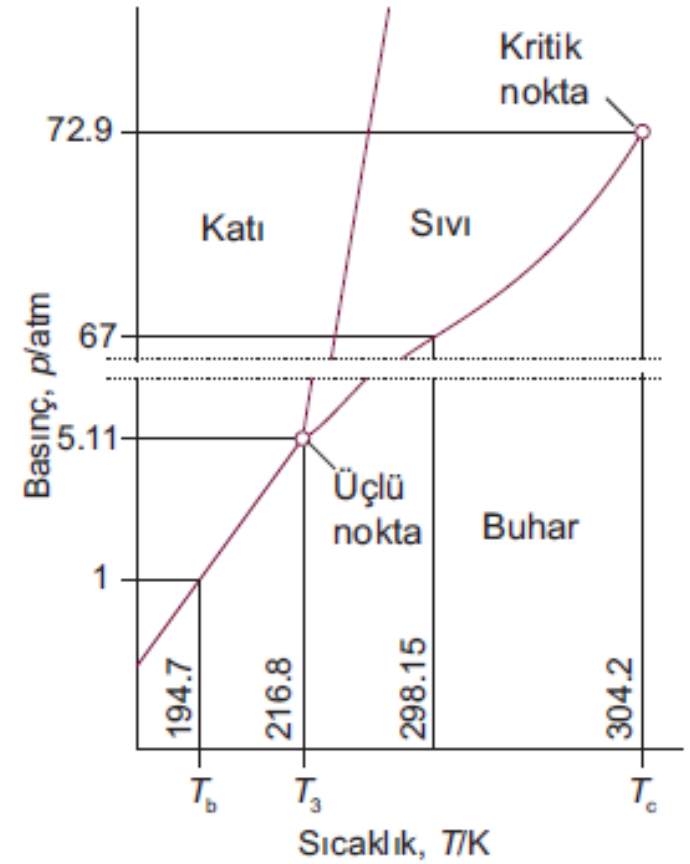
Şekil 4.5 Bir sıvı veya katının buhar basıncı, yoğun faz ile dengedeki buhar tarafından uygulanan basınçtır.



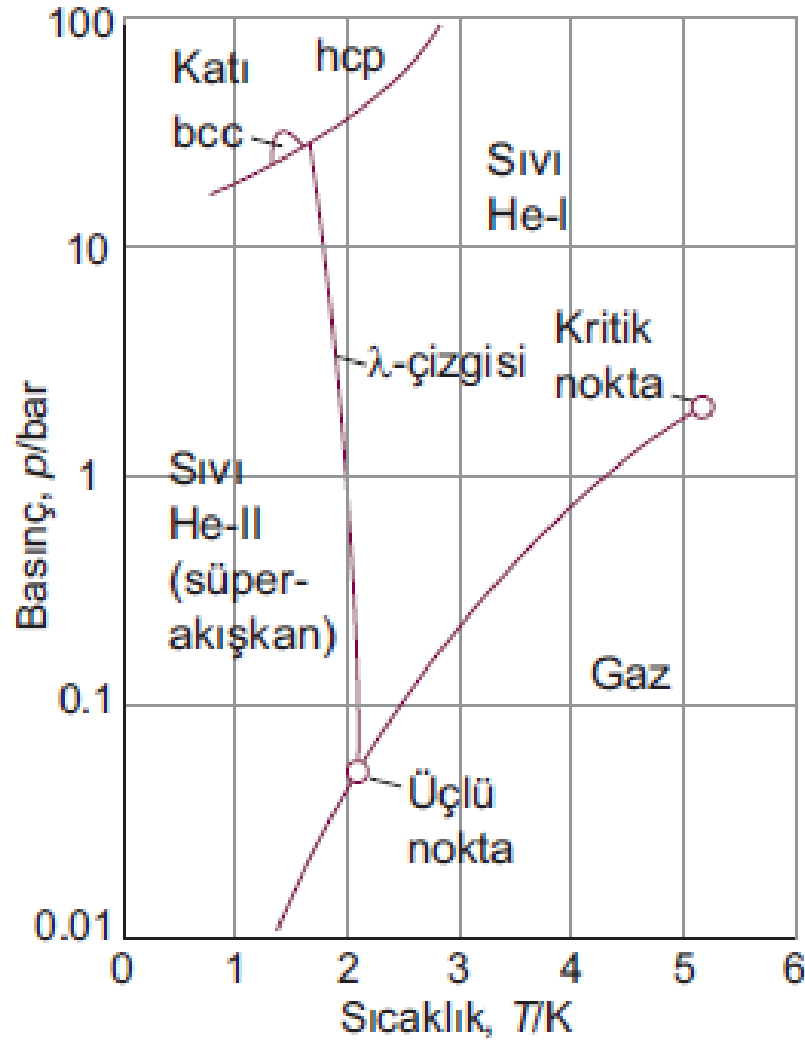
Şekil 4.6 (a) Kendi buharı ile dengedeki bir sıvı. (b) Sızdırmaz kaptaki sıvı ısıtıldığı zaman buhar fazın yoğunluğu artar ve sıvı fazındaki biraz azalır; (c)'de ise her iki fazın yoğunluğu eşitlenir ve akışkanlar arasında arayüzey kaybolur. Arayüzeyin bu şekilde ortadan kalkması, kritik sıcaklıkta meydana gelir. Bu sıcaklık için kabın çok sağlam olması gerekir: Örneğin suyun kritik sıcaklığı 374°C ve bu sıcaklıktaki buhar basıncı 218 atm'dir.



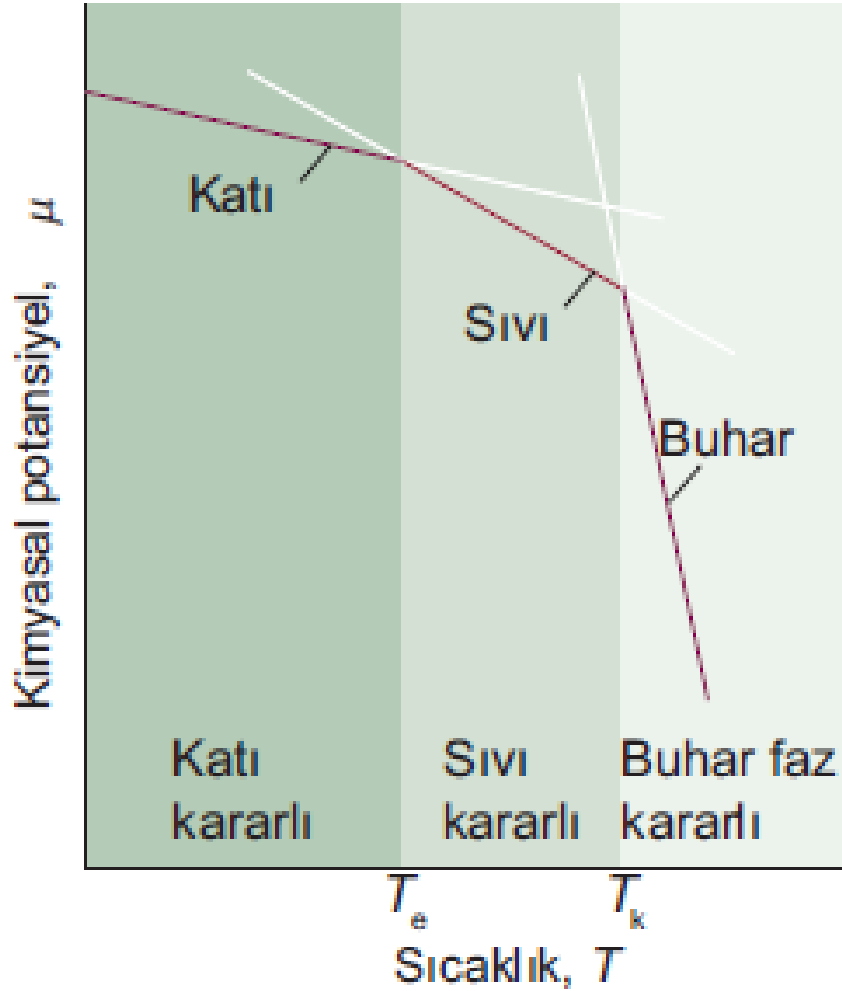
Şekil 4.7 Tek-bileşenli bir faz diyagramında tipik bölgeler. Eğriler, birbirine komşu iki fazın dengede olduğu şartları göstermektedir. Diyagramdaki her bir nokta, üç fazın dengede bulunduğu durumda değişkenlerin her birinin alabildiği tek değeri gösterir. Tek-bileşenli bir sistemde dört faz dengede bulunamaz.



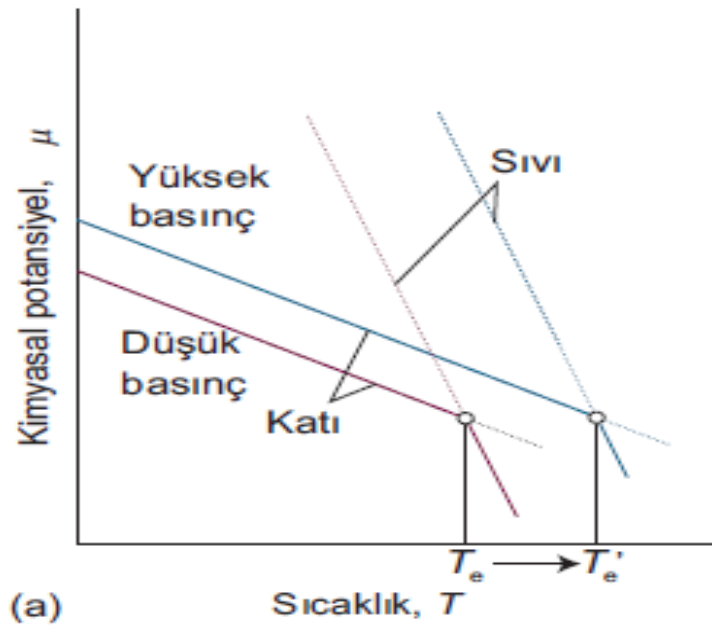
Şekil 4.8 Karbon dioksitin deneysel olarak elde edilmiş faz diyagramı. Üçlü noktanın atmosfer basıncının oldukça üzerinde yer alması, normal şartlarda sıvı karbon dioksitin mevcut olmadığını gösterir (sıvı karbon dioksit bulunması için en az 5,11 atm basınç uygulanması gerekir).



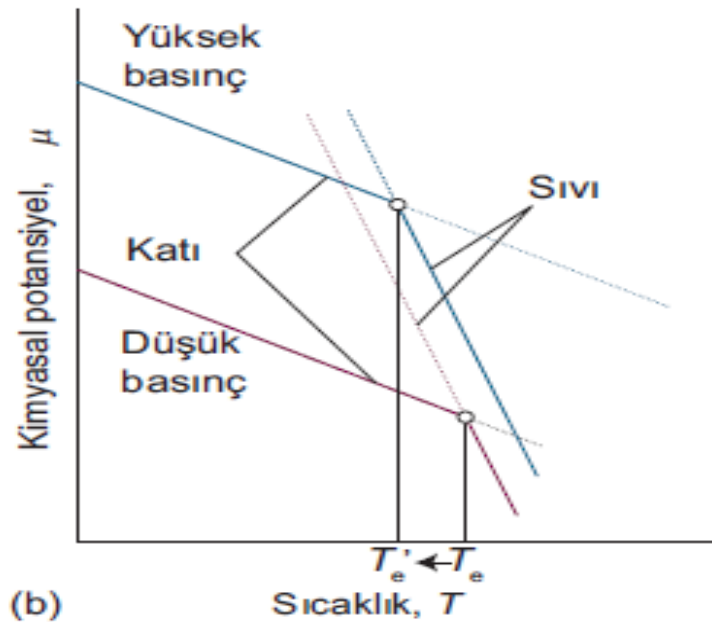
Şekil 4.11 Helyumun (^4He) faz diyagramı. λ -çizgisi iki sıvı fazın dengede olduğu şartları gösterir. Helyum-II süperakışkan bir fazdır. Kıtı helyum elde edebilmek için 20 bar'ın üzerinde basınç uygulanması gerektiğine dikkat ediniz. Buradaki hcp (hegzagonal sık istiflenme) ve bcc (hacim merkezli kübik) etiketleri atomların farklı istiflendiğini gösterir (bu yapılar Bölüm 19.5'de açıklanacaktır).

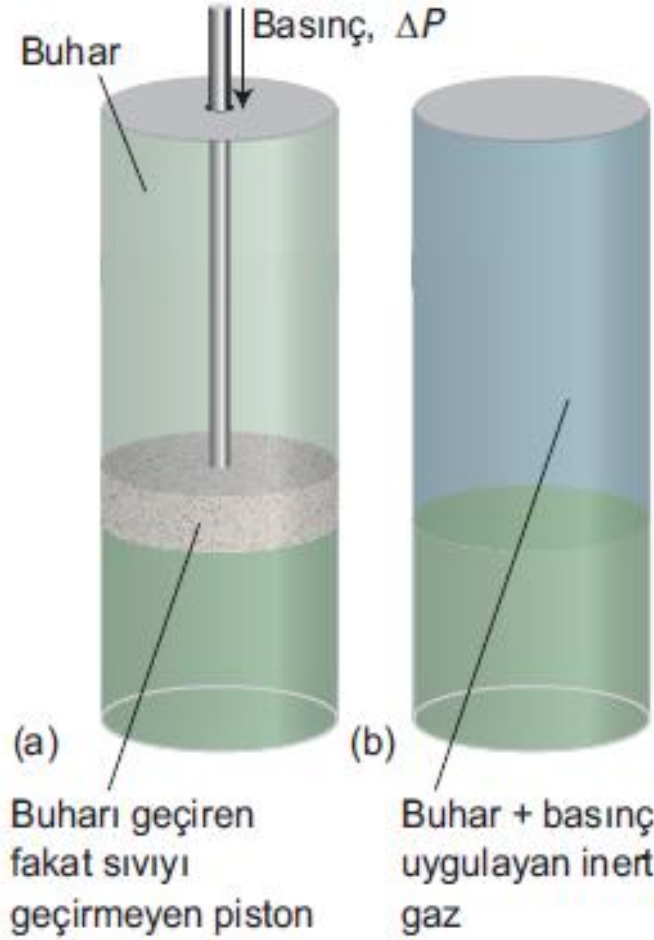


Şekil 4.12 Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarının kimyasal potansiyellerinin sıcaklıkla değişiminin şematik olarak gösterilişi (pratikte çizgiler biraz kavislidir). Belli bir sıcaklıkta en düşük kimyasal potansiyelli faz en kararlı fazdır. Erime ve kaynama sıcaklıkları gibi (sırasıyla T_e ve T_k), geçiş sıcaklıkları iki fazın kimyasal potansiyellerinin eşit olduğu sıcaklıklardır.

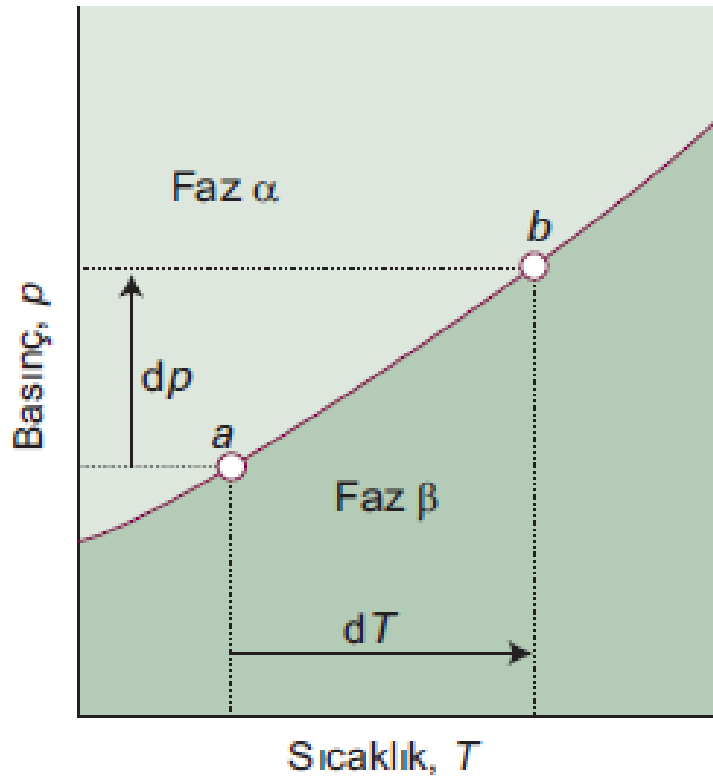


Şekil 4.13 Bir maddenin kimyasal potansiyelinin basınçla değişimi fazın molar hacmine bağlıdır. Doğrular (gerçekte birer eğridir), katı ve sıvı fazların kimyasal potansiyelleri ve dolayısıyla donma sıcaklığı üzerine basınç artışının etkisini göstermektedir. (a) Burada, katının molar hacmi sıvının molar hacminden daha küçüktür ve $\mu(k)$, $\mu(s)$ 'den daha az artar. Sonuç olarak donma sıcaklığı artar. (b) Burada, katının molar hacmi sıvının molar hacminden daha büyüktür (suda olduğu gibi), $\mu(k)$, $\mu(s)$ 'den daha hızlı artar ve donma sıcaklığı düşer.

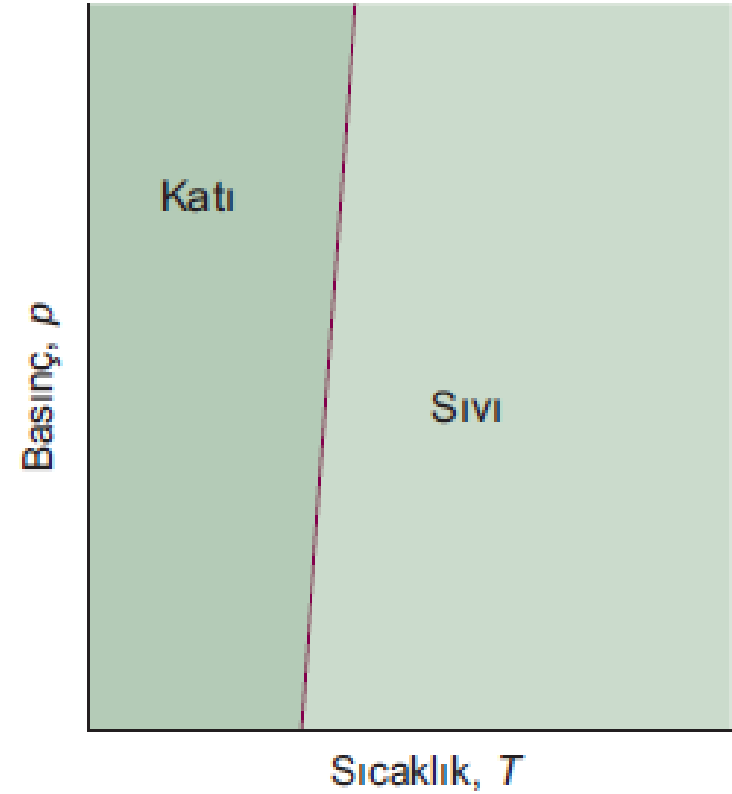




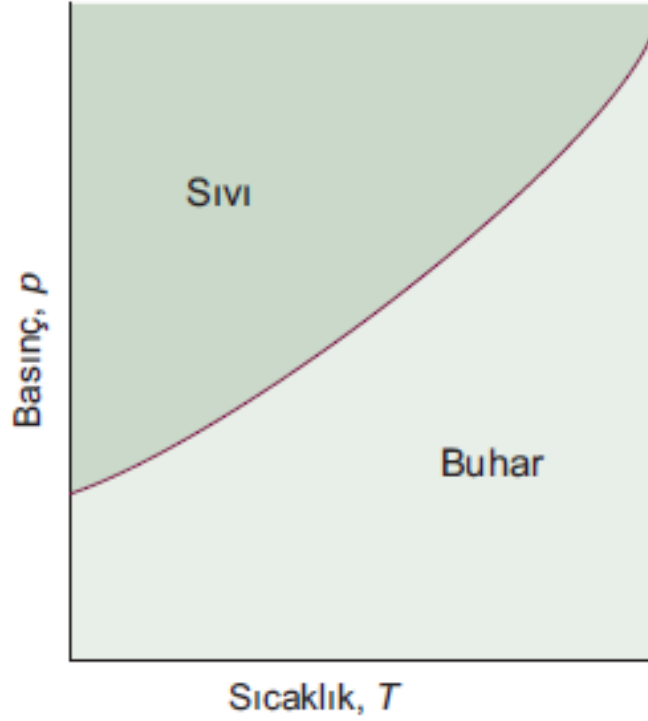
Şekil 4.14 Yoğun fazın basıncını artırmak için, (a) yoğun faza doğrudan basınç uygulanabilir veya (b) ortama bir inert gaz basılabilir. Basınç uygulandığı zaman, yoğun fazın buhar basıncı artar.



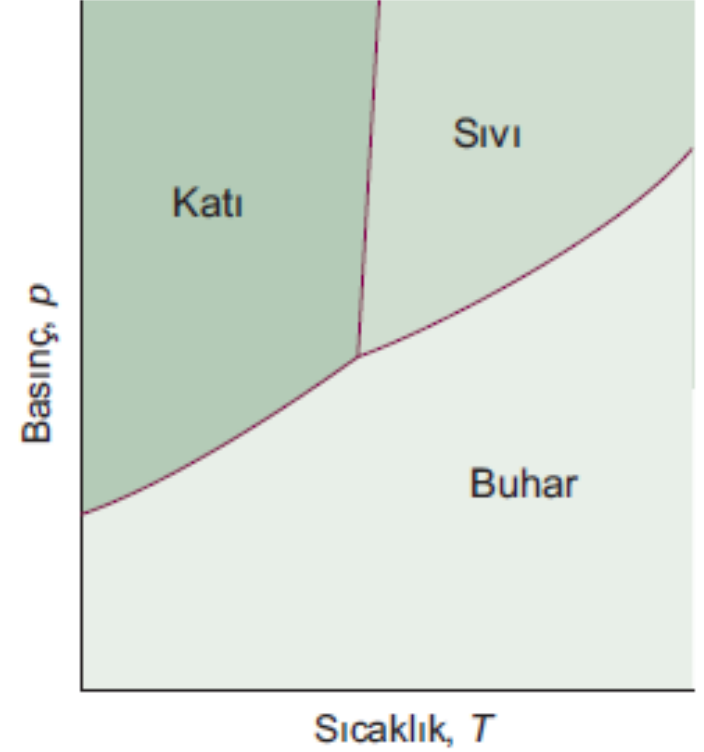
Şekil. 4.15 Bir sisteme iki faz dengede iken (a noktasında) basınç uygulandığında, denge bozulur. Sıcaklık değiştirilerek, dolayısıyla sistemin hali b noktasına taşınarak denge yeniden kurulabilir. İki değişkenden biri değiştirilirken, sistemin dengede kalmasını sağlayan dp ve dT arasında bir bağıntı vardır.



Şekil. 4.16 Tipik katı-sıvı faz sınır çizgileri dike yakın eğimlidir. Bu eğim, basınç yükselirken erime sıcaklığının artacağını gösterir. Pek çok madde bu tür davranış gösterir.



Şekil 4.17 Tipik bir sıvı-buhar faz sınırı. Sınır çizgisi, buhar basıncının sıcaklıkla değişim grafiği olarak alınabilir. Bazı faz diyagramlarını göstermede logaritmik basınç skalasının kullanıldığına dikkat ediniz. Böyle faz diyagramlarında faz sınırının eğriliği ters döner (Şekil 4.11). Faz sınırı kritik noktada sonlanır (burada gösterilmemiştir).



Şekil 4.18 Üçlü nokta civarında katı-gaz sınırının eğimi sıvı-gaz sınırınınkinden daha büyüktür. Çünkü eğim için kullanılan Clausius-Clapeyron denkleminde yer alan süblimleşme entalpisi buharlaşma entalpisinden daha büyüktür ve çalışılan sıcaklıklar birbirine yakındır.

Önemli bağıntılar

Özellik	Bağıntı	Yorum
Kimyasal potansiyel	$\mu = G_m$	Saf bir madde için
Faz kuralı	$F = C - P + 2$	
μ 'in sıcaklıkla değişimi	$(\partial\mu/\partial T)_p = -S_m$	
μ 'in basınçla değişimi	$(\partial\mu/\partial p)_T = V_m$	$\Delta P = P_{\text{uyg}} - p^*$
Uygulanan dış basınç	$p = p^* e^{V_m \Delta P / RT}$	
varlığında buhar basıncı		
Clapeyron denklemi	$dp/dT = \Delta_{\text{gçs}} S / \Delta_{\text{gçs}} V$	$V_m(\text{g}) \gg V_m(\text{s})$ ve buharın bir ideal gaz olduğu kabul edilir.
Clausius-Clapeyron denklemi	$d \ln p / dT = \Delta_{\text{buh}} H / RT^2$	

→ Önemli bağıntılar arasındaki ilişkileri görmek için Kaynaklar bölümündeki [Yol haritası](#) kısmına bakınız.

FAZ KARARLILIĞININ SICAKLIK İLE DEĞİŞİMİ

$$dG = VdP - SdT$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) T. dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) p. dT$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) T = V$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) p = -S$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = G_m \quad \text{idi.}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right) p = -S_m$$

$S_m > 0$ olduğu için;

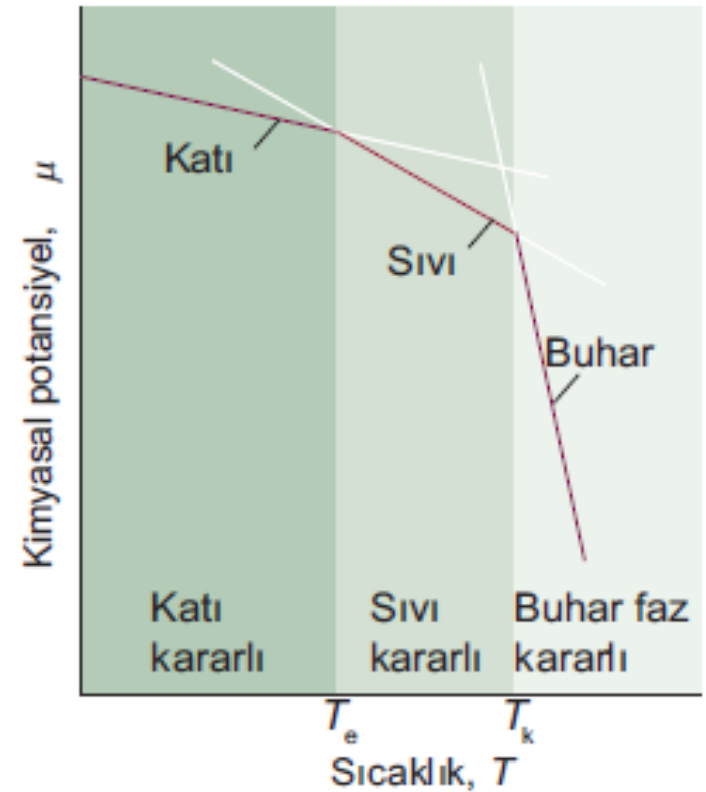
$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p < 0$ olacaktır.

SIVI $\longrightarrow$ KATI

$S_m(s) > S_m(k)$

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p (sıvı) > \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p (katı)$

SIVI fazda kimyasal potansiyelin sıcaklık ile olan değişimi **> KATI** fazda kimyasal potansiyelin sıcaklık ile olan değişimi



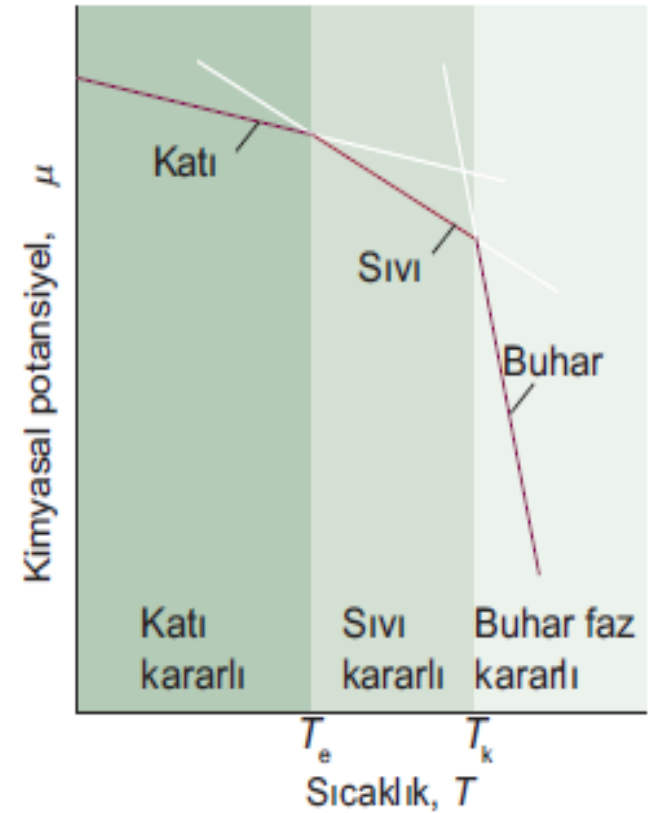
Şekil 4.12 Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarının kimyasal potansiyellerinin sıcaklıkla değişiminin şematik olarak gösterilişi (pratikte çizgiler biraz kavislidir). Belli bir sıcaklıkta en düşük kimyasal potansiyelli faz en kararlı fazdır. Erime ve kaynama sıcaklıkları gibi (sırasıyla T_e ve T_k), geçiş sıcaklıkları iki fazın kimyasal potansiyellerinin eşit olduğu sıcaklıklardır.

GAZ $\longrightarrow$ SIVI

$$S_m(g) > S_m(s)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p (gaz) > \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p (sıvı)$$

Gaz fazda kimyasal potansiyelin sıcaklık ile olan değişimi $>$ **Sıvı** fazda kimyasal potansiyelin sıcaklık ile olan değişimi



Şekil 4.12 Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazlarının kimyasal potansiyellerinin sıcaklıkla değişiminin şematik olarak gösterilişi (pratikte çizgiler biraz kavislidir). Belli bir sıcaklıkta en düşük kimyasal potansiyelli faz en kararlı fazdır. Erime ve kaynama sıcaklıkları gibi (sırasıyla T_e ve T_k), geçiş sıcaklıkları iki fazın kimyasal potansiyellerinin eşit olduğu sıcaklıklardır.

ERİME OLAYI VE BASINÇ

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right) T = V$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) T = V_m$$

$V_m > 0$ olduğu için ; basınç artarsa kimyasal potansiyelde artar (Pozitif eğim)

$$V_m(s) > V_m(k)$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) T(\text{sıvı}) > \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right) T(\text{katı})$$

Sıvı fazda, kimyasal potansiyelin basınç ile olan değişimi $>$ **katı** fazda kimyasal potansiyelin basınç ile olan değişimi

SORU: Sıvı CO₂ için $\rho=2.35 \text{ g/cm}^3$, Katı CO₂ için $\rho=2.50 \text{ g/cm}^3$ dür.
Bir biri ile dengede olan sıvı ve katı CO₂ üzerine 1 barlık bir basınç artışının etkisini hesaplayınız? $M(\text{CO}_2)=44 \text{ g/mol}$

NOT: 1 barlık bir basınç artışı sonunda katı CO₂ mi oluşur yoksa CO₂ erir mi?

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

$$\left(\frac{\Delta \mu}{\Delta P}\right) = V_m$$

$$\Delta \mu = \Delta P \cdot V_m$$

$$\Delta \mu = \Delta P \cdot M/\rho$$

$$\Delta \mu(\text{sıvı}) = 1 \text{ bar} \cdot \frac{10^5 \text{ N}}{1 \text{ bar m}^2} * \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ cm}^3}{2.35 \text{ g}} * \frac{1 \text{ m}^3}{100^3 \text{ cm}^3} = 1.87 \text{ J/mol}$$

$$\Delta \mu(\text{katı}) = 1 \text{ bar} \cdot \frac{10^5 \text{ N}}{1 \text{ bar m}^2} * \frac{44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ cm}^3}{2.50 \text{ g}} * \frac{1 \text{ m}^3}{100^3 \text{ cm}^3} = 1.76 \text{ J/mol}$$

SONUÇ: Kararlı faz katıdır. Yani katı CO₂ oluşur.

ÖRNEK: 0 oC sıcaklıkta basıncın 1 bar dan 2 bara artırılmasının a)katı suyun b)sıvı suyun kimyasal potansiyelleri üzerine olan etkisini hesaplayınız? $M_{su}=18 \text{ g/mol}$

Sıvı su için $\rho=0.999 \text{ g/cm}^3$, Katı su için $\rho=0.917 \text{ g/cm}^3$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

$$\left(\frac{\Delta \mu}{\Delta P}\right) = V_m$$

$$\Delta \mu = \Delta P \cdot V_m$$

$$\Delta \mu = \Delta P \cdot M/\rho$$

$$\text{a) } \Delta \mu(\text{katı}) = (2 - 1) \text{ bar} \cdot \frac{10^5 \text{ N}}{1 \text{ bar m}^2} * \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ cm}^3}{0.917 \text{ g}} * \frac{1 \text{ m}^3}{100^3 \text{ cm}^3} * \frac{\text{J}}{\text{N.m}} = 1.97 \text{ J/mol}$$

$$\text{b) } \Delta \mu(\text{sıvı}) = (2 - 1) \text{ bar} \cdot \frac{10^5 \text{ N}}{1 \text{ bar m}^2} * \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{1 \text{ cm}^3}{0.999 \text{ g}} * \frac{1 \text{ m}^3}{100^3 \text{ cm}^3} * \frac{\text{J}}{\text{N.m}} = 1.80 \text{ J/mol}$$

SONUÇ: Kararlı faz sıvıdır. Yani su erir.

UYGULANAN BASINCIN BUHAR BASINCI ÜZERİNE ETKİSİ

- Sıvı $\longleftrightarrow$ Buhar (Gaz)

Sıvı ve buhar dengede ise $\mu(\text{sıvı}) = \mu(\text{gaz})$

$$d\mu(s) = d\mu(g)$$

$$\left(\frac{d\mu}{dP}\right) T = V_m$$

Sıvı üzerindeki P basıncı, dP kadar artarsa;

$$d\mu(s) = V_m(s).dP$$

$$d\mu(g) = V_m(g).dP$$

Buhar, ideal gaz olarak kabul edilirse;

$$d\mu(g) = V_m(g).dP = (RT/P)dP$$

$$V_m(s)dP = (RT/P)dP$$

Sınır şartları :

Sıvı için: $P = P^*$ ise;

buhar için karşılığı $P = P^*$

Sıvı için: $P = P^* + \Delta P$ ise;

buhar için karşılığı $P = P$

$$\int_{P^*}^{P^* + \Delta P} V_m(s) dP = \int_{P^*}^P \left(\frac{RT}{P} \right) dP$$

$$V_m(s)(P^* + \Delta P - P^*) = RT \ln(P/P^*)$$

$$V_m(s) \cdot \Delta P = RT \ln(P/P^*)$$

$$\ln(P/P^*) = V_m(s) \cdot \Delta P / (RT)$$

$$P = P^* \cdot e^{V_m(s) \cdot \Delta P / (RT)}$$

ÖRNEK: 25 Oc de bulunan suyun üzerine yapılan 10 barlık basınç artışının, buhar basıncı üzerindeki etkisini bulunuz?

$V_m = 18.1 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $R = 8.314 \text{ J/molK}$

$$P^* = 1 \text{ bar}$$

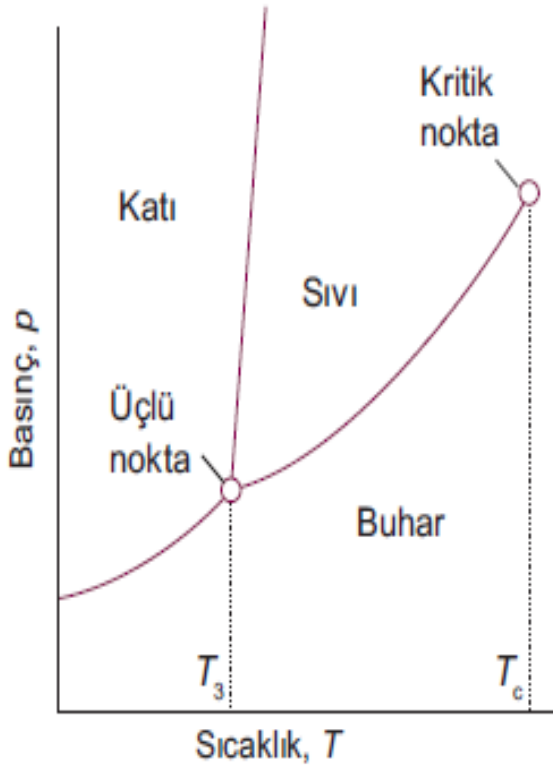
$$P = P^* \cdot e^{V_m(s) \cdot \Delta P / (RT)}$$

$$P = 1 * e^{\frac{18.1 \text{ cm}^3}{1 \text{ mol}} \frac{1 \text{ m}^3}{100^3 \text{ cm}^3} * 10 \text{ bar} * \frac{10^5 \text{ N}}{1 \text{ bar m}^2} * \frac{18 \text{ g}}{1 \text{ mol}} * \frac{\text{mol K}}{8.314 \text{ J}} * \frac{1}{298 \text{ K}}}$$

$$P = 1.00733 \text{ bar}$$

ÖDEV

- Amonyanın 0 oC sıcaklıktaki buhar basıncı 4.238 atm ve özgül hacmi $1.566 \text{ cm}^3/\text{g}$ olduğuna göre; amonyanın bu sıcaklıkta ve 100 atm basınç altındaki buhar basıncını hesaplayınız?



Şekil 4.4 Faz diyagramı üzerinde katı, sıvı ve gaz fazının kararlı olduğu (yani molar Gibbs enerjisinin en düşük olduğu) basınç ve sıcaklık bölgelerinin gösterimi. Örneğin, düşük sıcaklık ve yüksek basınçlarda katı faz en kararlı fazdır. İleride, bölgeler arasındaki kesin sınırların yerlerinin nasıl bulunduğu değinilecektir.

Sıvı suyun buhar basıncının sıcaklık ile olan değişimini gösterir.

Kaynama sıcaklığının basınç ile olan değişimini gösterir.

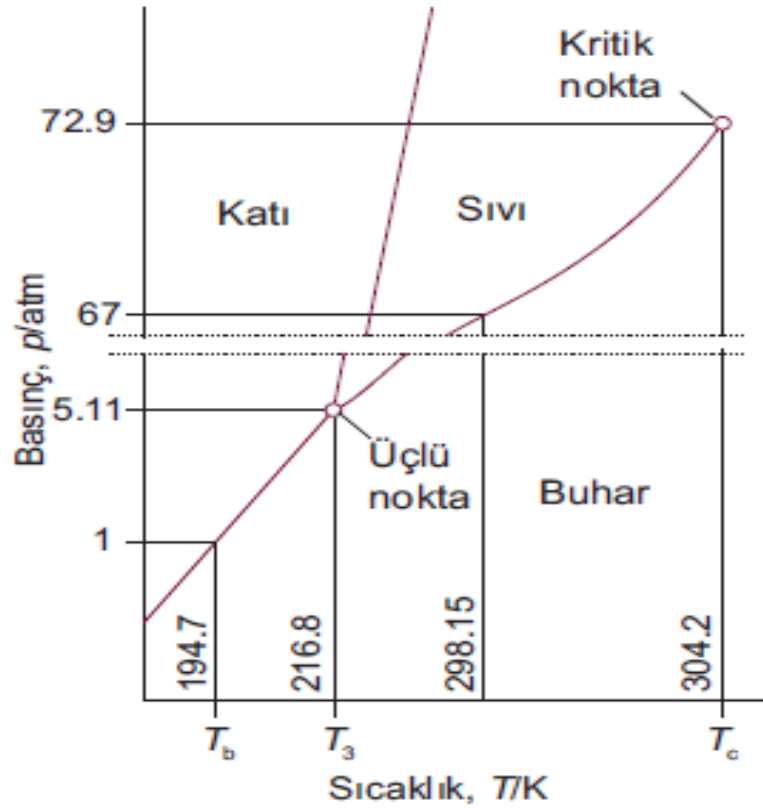
Katı-sıvı sınır çizgisi çok diktir.

Eğim 2000 atm'e kadar negatiftir. Yani basınç yükseldikçe erime sıcaklığı düşer.

Basınç artınca katı su sıvı suya istemli olarak dönüşür.

Çok yüksek basınç zorlamaları ile buzun kararlı kristal formları oluşur.

Suyun 5 tane daha üçlü noktası vardır.



Şekil 4.8 Karbon dioksitin deneysel olarak elde edilmiş faz diyagramı. Üçlü noktanın atmosfer basıncının oldukça üzerinde yer alması, normal şartlarda sıvı karbon dioksitin mevcut olmadığını gösterir (sıvı karbon dioksit bulunması için en az 5,11 atm basınç uygulanması gerekir).

- Katı-sıvı sınır eğrisi pozitif eğimlidir.
- Üçlü nokta 1 atm nin üzerindedir.
- $P=5.11$ atm , $T=216.8$ K
- 1 atm'de katı CO₂ , buhar haline geçer.
- Sıcaklık ne olursa olsun normal atmosfer basıncında sıvı CO₂ bulunmaz.
- Sıvı CO₂'nin olması için basınç en az 5.11 atm olmalıdır.
- 25 oC'de sıvı===gaz dengesi 67 atm de kurulur.

SORU: Sıvı arseniğin buhar basıncının sıcaklığa bağlılığı
 $\log P(\text{mm Hg}) = -2460/T + 6.69$ şeklindedir.

Katı arseniğin buhar basıncının sıcaklığa bağlılığı
 $\log P(\text{mm Hg}) = -6947/T + 10.8$ şeklindedir.

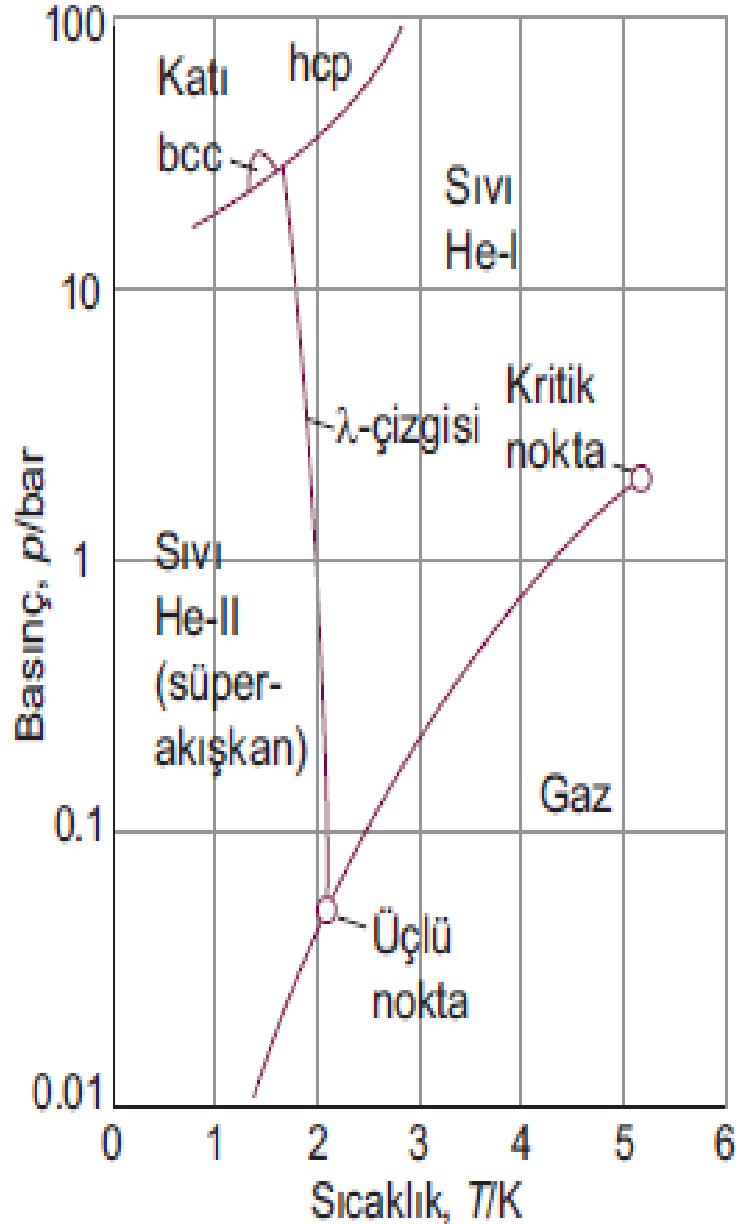
Üçlü noktanın sıcaklık ve basıncını hesaplayınız?

ÇÖZÜM : $-2460/T + 6.69 = -6947/T + 10.8$

$T = 1091.7 \text{ K}$

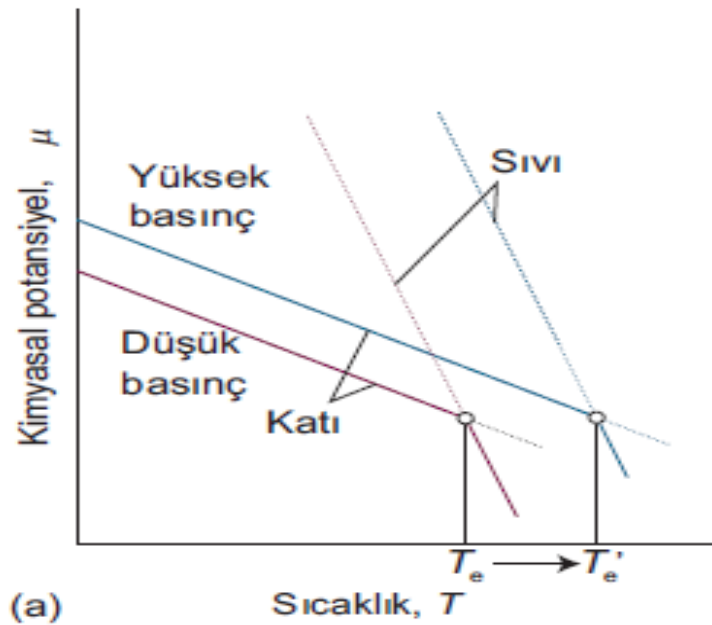
$\log(P) = -2460/1091.7 + 6.69 = 4.44$

$P = 27542 \text{ mm Hg} = 36 \text{ atm} = 36.5 \text{ bar}$

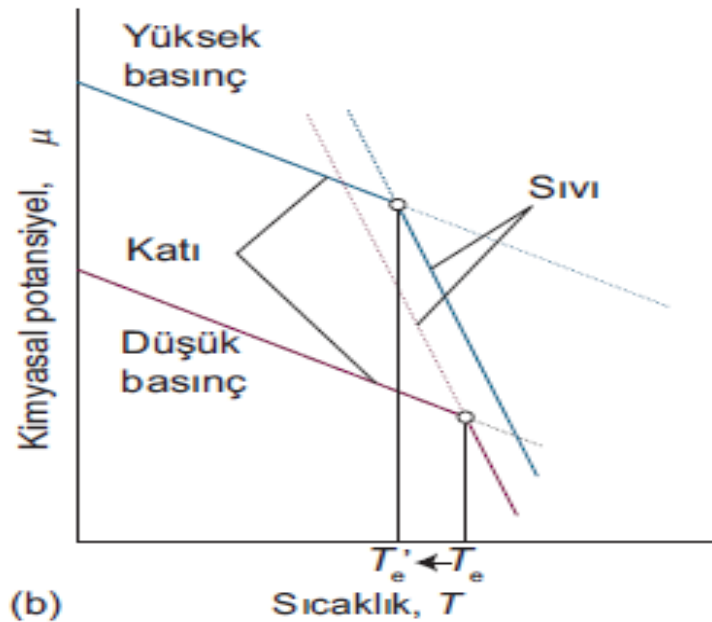


Şekil 4.11 Helyumun (^4He) faz diyagramı. λ -çizgisi iki sıvı fazın dengede olduğu şartları gösterir. Helyum-II süperakışkan bir fazdır. Katı helyum elde edebilmek için 20 bar'ın üzerinde basınç uygulanması gerektiğine dikkat ediniz. Buradaki hcp (hegzagonal sık istiflenme) ve bcc (hacim merkezli kübik) etiketleri atomların farklı istiflendiğini gösterir (bu yapılar Bölüm 19.5'de açıklanacaktır).

- Sıcaklık ne kadar küçük olursa olsun katı, gaz ile dengede bulunmaz.
- He atomları çok hafiftir.
- Katı He bile titrer.
- Basınç uygulanarak katı He elde edilebilir.



Şekil 4.13 Bir maddenin kimyasal potansiyelinin basınçla değişimi fazın molar hacmine bağlıdır. Doğrular (gerçekte birer eğridir), katı ve sıvı fazların kimyasal potansiyelleri ve dolayısıyla donma sıcaklığı üzerine basınç artışının etkisini göstermektedir. (a) Burada, katının molar hacmi sıvının molar hacminden daha küçüktür ve $\mu(k)$, $\mu(s)$ 'den daha az artar. Sonuç olarak donma sıcaklığı artar. (b) Burada, katının molar hacmi sıvının molar hacminden daha büyüktür (suda olduğu gibi), $\mu(k)$, $\mu(s)$ 'den daha hızlı artar ve donma sıcaklığı düşer.



FAZ SINIRLARININ BELİRLENMESİ

2 faz dengede ise;

$$f_{az1} = f_{az2}$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

2 fazın bir arada mevcut olduğu basınç ve sıcaklıkları bulabiliriz.

α ile β fazları olsun.

$$\mu_{\alpha}(P,T) = \mu_{\beta}(P,T)$$

Faz sınır eğimlerini katı/sıvı , sıvı/gaz ve katı/gaz için bulmak istiyorsak öncelikle genel bir ifade yazmalıyız.

Faz sınırlarını incelemek için, eğimleri
yani dP/dT ifadesini bulmak gerekir.

α ve β fazları dengede olsun.

$$\mu_{\alpha}(P,T) = \mu_{\beta}(P,T)$$

Basıncı dP kadar, sıcaklığı dT kadar
değiştirelim.

Fazlar yine dengede kalacağı için kimyasal
potansiyellerde birbirine eşit kalır.

Kimyasal potansiyellerdeki değişimde aynıdır.

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$$

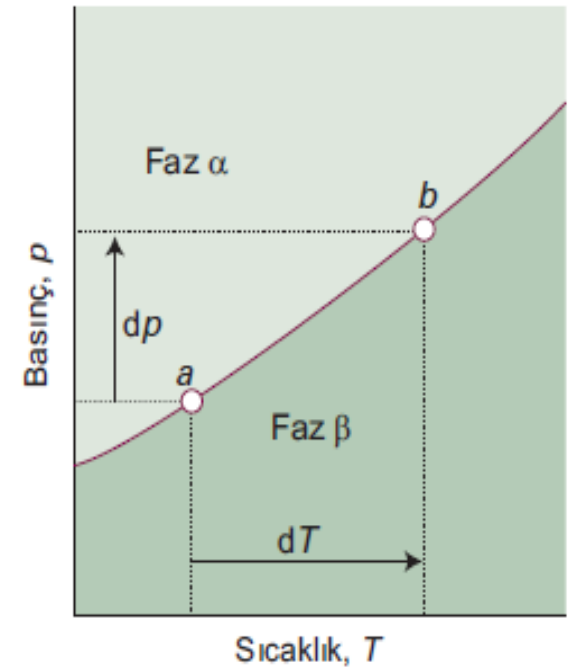
$$dG = VdP - SdT$$

$$d(G/n) = (V/n)dP - (S/n)dT$$

$$d\mu = V_m dP - S_m dT$$

Her bir faz için ; $d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta}$ idi.

$$O \text{ halde; } V_{\alpha,m} dP - S_{\alpha,m} dT = V_{\beta,m} dP - S_{\beta,m} dT$$



Şekil. 4.15 Bir sisteme iki faz dengede iken (a noktasında) basınç uygulandığında, denge bozulur. Sıcaklık değiştirilerek, dolayısıyla sistemin hali b noktasına taşınarak denge yeniden kurulabilir. İki değişkenden biri değiştirilirken, sistemin dengede kalmasını sağlayan dp ve dT arasında bir bağıntı vardır.

$$V_{\alpha,mdP} - S_{\alpha,mdT} = V_{\beta,mdP} - S_{\beta,mdT}$$

$$S_{\beta,mdT} - S_{\alpha,mdT} = V_{\beta,mdP} - V_{\alpha,mdP}$$

$$(S_{\beta,m} - S_{\alpha,m})dT = (V_{\beta,m} - V_{\alpha,m})dP$$

$$dP/dT = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) / (V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) = \Delta_{trs}S / \Delta_{trs}V$$

(Clapeyron eşitliği)

KATI/SIVI FAZ SINIRI

$$dP/dT = (S_{\beta,m} - S_{\alpha,m}) / (V_{\beta,m} - V_{\alpha,m}) = \Delta_{\text{trs}}S / \Delta_{\text{trs}}V$$

$$dS = dQ/T = \Delta_{\text{fus}}H/T$$

$$dP/dT = \Delta_{\text{trs}}S / \Delta_{\text{trs}}V = \Delta_{\text{fus}}H / T \cdot \Delta_{\text{fus}}V$$

$$\Delta_{\text{fus}}H > 0 \quad ; \quad T > 0 \quad ; \quad \Delta_{\text{fus}}V > 0$$

$$dP/dT > 0 \quad \text{Diktir ve çok büyüktür.}$$

$\Delta_{\text{fus}}H$ = Erime entalpisi

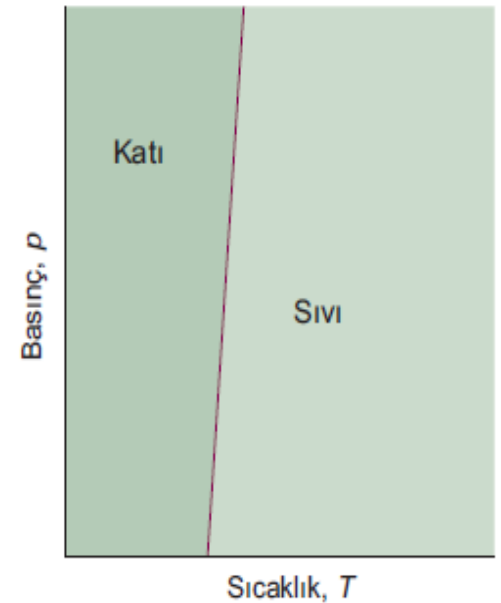
T = Erime olayının meydana geldiği sıcaklık

$\Delta_{\text{fus}}V$ = Erime sonucu sıvı ile katı hacimleri

arasındaki fark .

He hariç, bütün maddelerin erime entalpileri pozitifdir.

fus: İngilizce fusion'un kısaltılmış hali, erime demektir.



Şekil. 4.16 Tipik katı-sıvı faz sınır çizgileri dike yakın eğimlidir. Bu eğim, basınç yükselirken erime sıcaklığının artacağını gösterir. Pek çok madde bu tür davranış gösterir.

$$dP/dT = \Delta_{\text{fus}}H / T \cdot \Delta_{\text{fus}}V$$

$$\textcolor{red}{1SS}; P=P \text{ ise}; T=T; \quad \textcolor{red}{2SS}; P=P^* \text{ ise } T=T^*$$

$$\int_{P^*}^P dP = \int_{T^*}^T \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{\Delta_{\text{fus}}V} \frac{dT}{T}$$

$$P - P^* = (\Delta_{\text{fus}}H / \Delta_{\text{fus}}V) \cdot \ln(T/T^*)$$

$$P = P^* + (\Delta_{\text{fus}}H / \Delta_{\text{fus}}V) \cdot \ln(T/T^*)$$

ÖRNEK: Katı haldeki saf asetik asitin 1 atm basınçtaki erime sıcaklığı 16 oC'dir. Asetik asitin

*molar erime entalpisi: 2700 cal/mol

*normal kaynama noktası: 118 oC

*Katı haldeki yoğunluğu : 1.1 g/cm³

*Sıvı haldeki yoğunluğu : 1.05 g/cm³

olduğuna göre; 0.1 atm basınç altındaki erime sıcaklığını bulunuz?

$$dP/dT = \Delta_{\text{trs}}S / \Delta_{\text{trs}}V = \Delta_{\text{fus}}H / T \cdot \Delta_{\text{fus}}V$$

$$\Delta_{\text{fus}}V = V_{\text{sıvı},m} - V_{\text{katı},m}$$

$$V_{\text{sıvı},m} = M(\text{CH}_3\text{COOH}) / d(\text{sıvı}) = 60 / 1.05 = 57.143 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_{\text{katı},m} = M(\text{CH}_3\text{COOH}) / d(\text{sıvı}) = 60 / 1.1 = 54.545 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\Delta_{\text{fus}}V = 57.143 - 54.545 = 2.598 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$dP/dT = \Delta P / \Delta T = \Delta_{\text{trs}}S / \Delta_{\text{trs}}V = \Delta_{\text{fus}}H / T \cdot \Delta_{\text{fus}}V$$

$$\Delta P = P_{\text{son}} - P_{\text{ilk}} = 0.1 - 1 = -0.9 \text{ atm}$$

$$T_{\text{fus}} = 289 \text{ K}$$

$$\Delta T = \frac{T \cdot \Delta P \cdot \Delta_{\text{fus}}V_{\text{m}}}{\Delta_{\text{fus}}H} = \frac{289 \text{ K} \cdot (-0.9 \text{ atm}) \cdot (2.598 \text{ cm}^3)}{(\text{mol})2700 \text{ (cal)}} * \frac{(1 \text{ cal})}{(0.0413 \text{ L} \cdot \text{atm})}$$

$$\Delta T = -0.006 \text{ K}$$

$$T = 289 - 0.0067 = 288.99 \text{ K} = 15.99 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

ÇALIŞMA SORUSU

150 kg'lık bir kütle $6.5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ yüzeyi ile bir buz üzerine bırakılıyor. Yük altındaki buzun erime sıcaklığını bulunuz?

Buzun erime ısısı: 6010 J/mol $M_{\text{su}}=18 \text{ g/mol}$

$d(\text{buz})=0.915 \text{ g/cm}^3$ $d(\text{su})=0.999841 \text{ g/cm}^3$

$1 \text{ atm}=1.013 \times 10^5 \text{ N/m}^2$

$1 \text{ atm'de erime sıcaklığı}=273 \text{ K}$

SIVI/BUHAR FAZ SINIRI

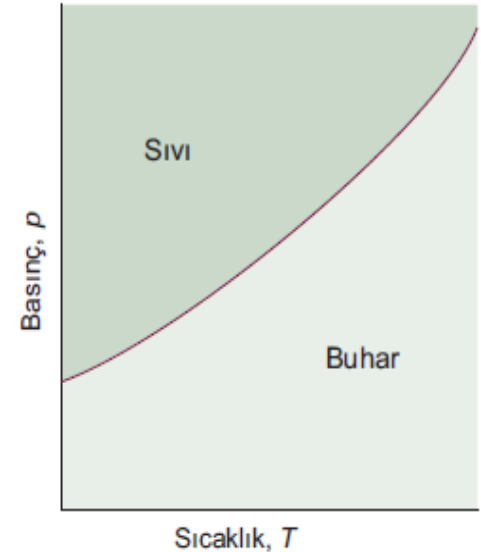
$$dP/dT = \Delta_{\text{trs}}S / \Delta_{\text{trs}}V$$

$$dS = dQ/T = \Delta_{\text{vap}}H/T$$

$$dP/dT = \Delta_{\text{vap}}H / T \cdot \Delta_{\text{vap}}V$$

$$\Delta_{\text{vap}}H > 0 ; T > 0 ; \Delta_{\text{vap}}V > 0$$

$dP/dT > 0$ Sıcaklık arttıkça buhar basıncı artar.



Şekil 4.17 Tipik bir sıvı-buhar faz sınırı. Sınır çizgisi, buhar basıncının sıcaklıkla değişim grafiği olarak alınabilir. Bazı faz diyagramlarını göstermede logaritmik basınç skalasının kullanıldığına dikkat ediniz. Böyle faz diyagramlarında faz sınırının eğriliği ters döner (Şekil 4.11). Faz sınırı kritik noktada sonlanır (burada gösterilmemiştir).

$\Delta_{\text{vap}}H$ = Buharlaştırma entalpisi

T = Buharlaştırma (kaynama) olayının meydana geldiği sıcaklık

$\Delta_{\text{vap}}V$ = Kaynama sonucu gaz ile sıvı hacimleri arasındaki fark .

$(dP/dT)_{\text{katı-sıvı}} < (dP/dT)_{\text{sıvı-gaz}}$

(kaynama sıcaklığı donma sıcaklığına göre basınç ile daha çok değişir)

vap: İngilizce vaporization 'un kısaltılmış hali, buharlaşma demektir.

$$dP/dT = \Delta_{\text{vap}}H/T \cdot \Delta_{\text{vap}}V$$

$$\Delta_{\text{vap}}V = V_{\text{m,g}} - V_{\text{m,s}}$$

$$V_{\text{m,g}} \gg V_{\text{m,s}}$$

$$\Delta_{\text{vap}}V = V_{\text{m,g}}$$

$V_{\text{m}} = RT/P$ (buhar gaz olarak, gazda ideal olarak kabul edilirse)

$$dP/dT = \Delta_{\text{vap}}H/T \cdot V_{\text{m,g}}$$

$$dP/dT = \Delta_{\text{vap}}H/T \cdot (RT/P)$$

$$dP/dT = \Delta_{\text{vap}}H/(RT^2)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \cdot P}{R \cdot T^2}$$

$$\frac{dP}{P} = d \ln P$$

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R \cdot T^2} \quad (\text{Clasious-Clapeyron denklemi})$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \cdot dT}{R \cdot T^2} \text{ ifadesini integre edersek;}$$

1SŞ; P=P ise T=T ; 2SŞ; P=P ise T=T**

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \cdot dT}{R \cdot T^2}$$

$$\int_{P^*}^P \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \frac{P}{P^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

$$P = P^* \cdot e^{(\Delta_{\text{vap}}H/R)(1/T^* - 1/T)}$$

Örnek: Suyun 100.1 oC sıcaklıktaki buhar basıncı 1.00284 atm ve 99.9 oC sıcaklıktaki buhar basıncı 0.9954 atm dir. Su buharının 100 oC deki molar hacmi 30.147 dm³/mol ve aynı sıcaklıkta sıvı suyun molar hacmi 0.018 dm³/mol olduğuna göre; suyun 100 oC deki molar buharlaşma ısını (entalpisini) hesaplayınız?

$dP/dT = \Delta_{\text{vap}}H / T \cdot \Delta_{\text{vap}}V$ ifadesi küçük değişimler için

$\Delta P / \Delta T = \Delta_{\text{vap}}H / T \cdot \Delta_{\text{vap}}V$ halinde yazılabilir.

$$\Delta P = 1.00284 - 0.9954 = 0.00714 \text{ atm} = 724 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta T = (100.1 + 273) - (99.9 + 273) = 0.2 \text{ K}$$

$$\Delta_{\text{vap}}V = 30.147 - 0.018 = 30.129 \text{ dm}^3/\text{mol}$$

$$= 30.129 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$T = [(100.1 + 273) + (99.9 + 273)] / 2 = 373.2 \text{ K}$$

$$\Delta P / \Delta T = \Delta_{\text{vap}}H / T \cdot \Delta_{\text{vap}}V \quad \text{idi. O halde;}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = (\Delta P / \Delta T) \cdot T \cdot \Delta_{\text{vap}}V$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = ((724 \text{ N/m}^2) / (0.2 \text{ K})) \cdot (373.2 \text{ K}) (30.129 \times 10^{-3})$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 4.0698 \times 10^4 \text{ J/mol} = 40.7 \text{ kJ/mol}$$

Örnek: Azotun buharlaşma ısısı (J/mol olarak)

$\Delta H = 8070 - 32.07 \cdot T$ bağıntısı ile verilmiştir. Azotun normal kaynama sıcaklığı 77.33 K old. göre; azotun buhar basıncının sıcaklık ile olan değişimini hesaplamaya yarayan bir bağıntı türetiniz ve 100 mmHg için kaynama noktasını hesaplayınız?

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H. P}{R.T^2}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{8070 - 32.07 \cdot T}{R.T^2}$$

1.SŞ: $P=760$ mm Hg; $T=77.33$ K

2.SŞ: $P=100$ mm Hg; $T=T=?$ (Bizden istenen)

$$\frac{dP}{P} = \frac{8070}{R.T^2} - \frac{32.07 \cdot T}{R.T^2} = \frac{8070}{R.T^2} - \frac{32.07}{R.T}$$

$$\int_{760}^{100} \frac{dP}{P} = \int_{77.33}^{T=?} \left(\frac{8070}{R.T^2} \right) dT - \int_{77.33}^{T=?} \frac{32.07}{R.T} dT$$

$$\ln 100 - \ln 760 = -971/T + 971/77.33 - 3.86 \cdot \ln T + 3.86 \ln 77.33$$

$$-31.39 = -9.71/T - 3.86 \ln T$$

Deneme yanılma metodu ile $T = 63.2 \text{ K} = -209.8 \text{ } ^\circ\text{C}$

NOT: Basınç azalınca kaynama sıcaklığının da azaldığına dikkat ediniz.

($P=760 \text{ mm Hg}$, $T=77.33 \text{ K}$; $P=100 \text{ mm Hg}$ 'da $T= 63.2 \text{ K}$)

Örnek: Suyun;

25 oC'deki buhar basıncı 23.756 mm Hg ;

100 oC'deki buhar basıncı 760 mm Hg

olduğuna göre; suyun bu sıcaklık aralığındaki buharlaşma entalpisini hesaplayınız?

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \cdot P}{R \cdot T^2} \quad \text{ise} \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \cdot dT}{R \cdot T^2}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

1.SŞ $P_1 = 23.756 \text{ mm Hg}; \quad T_1 = 25 \text{ oC} = 298 \text{ K}$

2.SŞ $P_2 = 760 \text{ mm Hg}; \quad T_2 = 100 \text{ oC} = 373 \text{ K}$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \cdot (1/T_1 - 1/T_2)$$

$$\ln \frac{760}{23.756} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{8.314} (1/298 - 1/373)$$

$$\Delta_{\text{vap}}H = 42.7 \text{ kJ/mol}$$

NOT:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} = \int_{T_1}^{T_2} T^{-2} dT = \frac{T^{-1}}{-1} = -\frac{1}{T} = -\frac{1}{T_2} - \left(-\frac{1}{T_1}\right) =$$

$$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} = \frac{1}{298} - \frac{1}{373}$$

Örnek: Para dinitro fenol'ün 25 °C'deki buhar basıncı 55 kPa ve buharlaşma entalpisi 30 kJ/mol dür. Para dinitro fenol'ün buhar basıncının sıcaklığa bağlı ifadesini türetiniz ve buhar basıncının 69 kPa olduğu sıcaklığı hesaplayınız?

Not: Para dinitro fenol'ün molar buharlaşma entalpisinin sıcaklık ile değişmediği kabul edilebilir. Sıvı hacmi, gaz hacmi yanında ihmal edilebilir. Oluşan buhar ideal gaz olarak kabul edilebilir.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \cdot P}{R \cdot T^2} \quad \text{ise} \quad \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H \cdot dT}{R \cdot T^2}$$

1.SŞ $P_1 = 55 \text{ kPa}$; $T_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C} = 298 \text{ K}$

2.SŞ $P_2 = 69 \text{ kPa}$; $T_2 = ?$

$$\int_{P1}^{P2} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T^2} \quad \text{ise;}$$

$$\ln \frac{P2}{P1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2} \right)$$

$$\ln \frac{69}{55} = \frac{30000}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T2} \right)$$

$$\frac{1}{T2} = 0.00329 \quad \text{ise; } T2 = 303.6 \text{ K} = 30.6 \text{ } ^\circ\text{C}$$

NOT:

$$\int_{T1}^{T2} \frac{dT}{T^2} = \int_{T1}^{T2} T^{-2} dT = \frac{T^{-1}}{-1} = -\frac{1}{T} = -\frac{1}{T2} - \left(-\frac{1}{T1} \right) = \frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}$$

ÇALIŞMA SORUSU

Su (H_2O) yun 1 atm basınçta kaynama noktası 373 K'dir. Kloroform (CHCl_3) un molar buharlaşma entalpisi 30 kJ/mol, ve kloroformun 1 atm basınçta kaynama noktası 334 K' dir. Su ve Kloroform 450 K'de aynı buhar basıncına sahiptirler. Suyun molar buharlaşma entalpisini (kJ/mol) olarak hesaplayınız?

Not: Her iki maddenin de molar buharlaşma entalpilerinin sıcaklık ile değişmediği kabul edilebilir. Sıvı hacmi, gaz hacmi yanında ihmal edilebilir. Oluşan buhar ideal gaz olarak kabul edilebilir. İşlem kolaylığı açısından Suyu A ile, kloroform'u B ile gösterebilirsiniz.

ÇALIŞMA SORUSU

Mono etanol aminin 250 K ile 298 K sıcaklık aralığındaki buhar basıncı

$$\ln P = 7,96 - \frac{1780}{T}$$

denklemine uymaktadır. Bu sıvının 1 molünün buharlaşma entalpisini (Joule olarak) hesaplayınız?

$$\text{NOT: } \ln P = -\frac{a}{T} \text{ ise ; } \frac{d \ln P}{dT} = \frac{a}{T^2} \text{ (a, bir sayıdır)}$$

KATI/BUHAR SINIRI

$$dP/dT = \Delta_{\text{trs}}S / \Delta_{\text{trs}}V$$

$$dS = dQ/T = \Delta_{\text{sub}}H/T$$

$$dP/dT = \Delta_{\text{sub}}H / T \cdot \Delta_{\text{sub}}V$$

$$\Delta_{\text{sub}}H > 0 \quad ; \quad T > 0 \quad ; \quad \Delta_{\text{sub}}V > 0$$

$dP/dT > 0$ Sıcaklık arttıkça süblimleşme artar.

$\Delta_{\text{sub}}H$ = Süblimleşme entalpisi

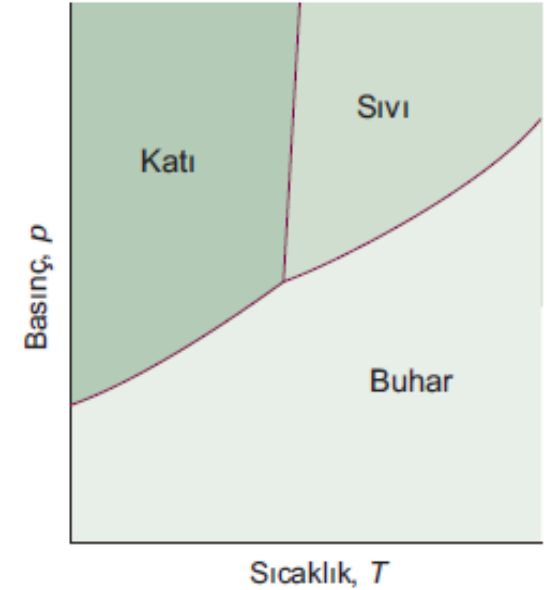
T = Süblimleşme olayının meydana geldiği sıcaklık

$\Delta_{\text{sub}}V$ = Süblimleşme sonucu gaz ile katı hacimleri arasındaki fark .

$$(dP/dT)_{\text{katı-sıvı}} < (dP/dT)_{\text{sıvı-gaz}} < (dP/dT)_{\text{sıvı-gaz}}$$

(süblimleşme sıcaklığı kaynama sıcaklığına göre, kaynama sıcaklığı donma sıcaklığına göre basınç ile daha çok değişir. Her 3 fazın değişim eğimi de pozitiftir.)

sub: İngilizce sublimation 'un kısaltılmış hali, süblimleşme demektir.



Şekil 4.18 Üçlü nokta civarında katı-gaz sınırının eğimi sıvı-gaz sınırınınkinden daha büyüktür. Çünkü eğim için kullanılan Clausius-Clapeyron denkleminde yer alan süblimleşme entalpisi buharlaşma entalpisiinden daha büyüktür ve çalışılan sıcaklıklar birbirine yakındır.

BASİT KARIŞIMLAR

Karışımların termodinamik yönden tanımı

Kısmi molar büyüklükler

(Kısmi molar hacim, kısmi molar gibbs enerjisi, kimyasal potansiyel anlamı, Gibbs-Duhem ilişkisi)

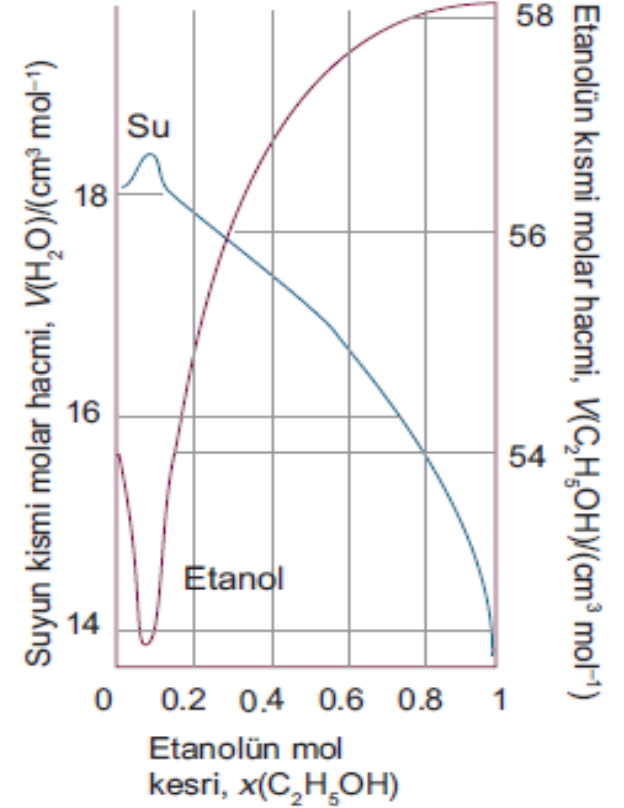
Karışma termodinamiği

(Karışma gibbs serbest enerjisi, entalpisi ve entropi değişimi)

Sıvıların kimyasal potansiyelleri

(İdeal çözeltiler-Raoult Yasası; İdeal olmayan çözeltiler-Henry Yasası)

Çözeltilerin Özellikleri (Sıvı karışımlar ve kolligatif özellikler)



Şekil 5.1 25°C'ta su ve etanolün kısmî molar hacimleri. Su için soldaki dikey eksen etanol için ise, sağdaki dikey eksen kullanılmıştır.

Karışımların Termodinamik Tanımı

Kısmi molar büyüklükler

Kısmi molar hacim=Çok büyük hacimdeki karışıma ilave edilen bir A maddesinin 1 molü başına hacimde meydana getirdiği değişimdir.

25 oC de suya 1 mol su ilave edilse artış: 18 cm^3

25 oC de alkol'e 1 mol su ilave edilse artış: 14 cm^3

V_m =Kısmi molar hacim (Molar hacim daima pozitiftir). $V_m > 0$ ve $V_m < 0$ olabilir.

$V_m(\text{MgSO}_4) = -1.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$V_m = f(\text{bileşim})$

Hbb j maddesi için j maddesinin kısmi molar hacmi

$$V_j = \left(\frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{P, T, n'} \text{ şeklinde tanımlanır.}$$

$V_j = V$ ile n_j arasında çizilen grafiğin eğimidir.

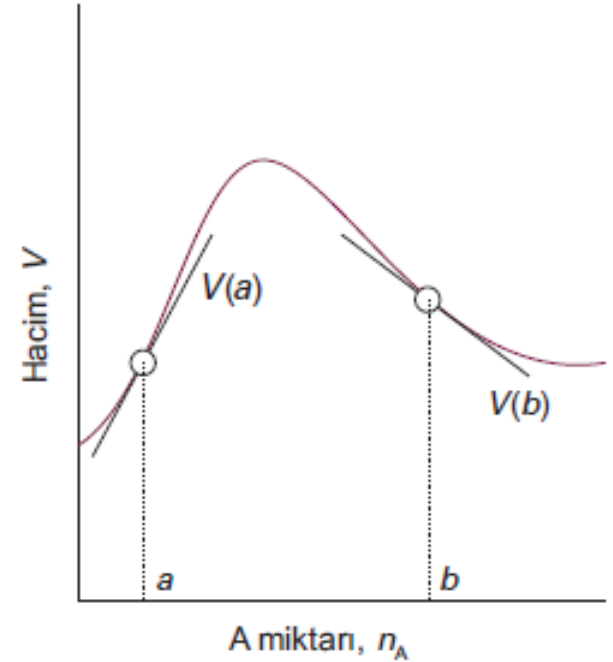
A ve B den oluşan ikili karışım

$A \longrightarrow dN_A$; $B \longrightarrow dN_B$ eklersek

$V = \text{Toplam hacim olmak üzere;}$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P, T, n'} . dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{P, T, n'} . dn_B$$

$$dV = V_A . dn_A + V_B . dn_B$$



Şekil 5.2 Bir maddenin kısmî molar hacmi, karışımın toplam hacminin bileşimle değişim grafiğinin eğimidir. Grafiğin a ve b bileşim değerlerinde, eğimlerinin farklı olmasından da görüldüğü gibi, kısmî molar nicelikler, genellikle karışımın bileşimi ile değişir. b noktasında kısmî molar hacim negatiftir: yani, A eklenmesi halinde karışımın hacmi azalır.

Eğer bir karışımda her 2 bileşene ait kısmi molar hacimler bilinirse karışımın toplam hacmi bulunabilir.

$$V = V_A \cdot n_A + V_B \cdot n_B$$

Kısmi molar hacmi bulmak için;

Bileşim ile hacim değişimi ölçülür. Buna ait verilerle bir matematiksel fonksiyon elde edilir. Örneğin;

$$V = A + B \cdot n_A + C(n_A^2 - 1) \quad (A, B, C \text{ sabit})$$

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} = B + 2C \cdot n_A$$

$$V_A \cdot n_A = n_A(B + 2C \cdot n_A) = n_A \cdot B + 2 \cdot C \cdot n_A^2$$

$$V = V_A \cdot n_A + V_B \cdot n_B \quad \text{idi. O halde}$$

$$V_B = \frac{V - V_A \cdot n_A}{n_B}$$

$$V_B = \frac{A + B \cdot n_A + C(n_A^2 - 1) - V_A \cdot n_A}{n_B}$$

$$V_B = \frac{A + B \cdot n_A + C n_A^2 - C - V_A \cdot n_A}{n_B}$$

$$V_B = \frac{A + B \cdot n_A + C \cdot n_A^2 - C - B \cdot n_A - 2 \cdot C \cdot n_A^2}{n_B}$$

$$V_B = \frac{A - (n_A^2 + 1) \cdot C}{n_B} \quad \text{bulunur.}$$

Örnek: 25 oC'de 1 kg su içeren ve toplam hacim V ile molalite (b) arasında

$$V(\text{mL/mol}) = 1002.93 + 54.6664.b - 0.36394b^2 + 0.028256.b^3$$

olan etanol'ün kısmi molar hacmini (V_E) molalitesine (b) bağlayan ifadeyi bulunuz?

ÇÖZÜM:

$$V_E = \left(\frac{\partial V(\text{mL})}{\partial b} \right)_{P, T, n_{\text{su}}} = 54.6664 - 2 * 0.36394b + 3 * 0.028256b^2$$

MOLALİTE (b)

Molalite: 1 kg çözücü içinde çözünen maddenin mol sayısı

Eğer A çözücüsü içinde B maddesi çözündürülmüş ise;

$$b = n_B / n_A \cdot M_A \quad (\text{A çözücü, B çözünen ise})$$

$$M_A = A \text{ nın molekül ağırlığı (g) / 1000}$$

Eğer B çözücüsü içinde A maddesi çözündürülmüş ise;

$$b = n_A / n_B \cdot M_B \quad (\text{B çözücü, A çözünen ise})$$

$$M_B = B \text{'nin molekül ağırlığı (g) / 1000}$$

Eğer Y çözücüsü içinde X maddesi çözündürülmüş ise;

$$b = n_X / n_Y \cdot M_Y \quad (\text{Y çözücü X çözünen ise})$$

$$M_Y = Y \text{'in molekül ağırlığı (g) / 1000}$$

Çözünen tuz= K_2SO_4 ; Çözücü =Su

$$b = \frac{n(K_2SO_4)}{n(H_2O) \cdot M(H_2O) / 1000}$$

$$b = \frac{n(K_2SO_4)}{n(H_2O) \cdot 18 / 1000}$$

$$b = \frac{n(K_2SO_4)}{n(H_2O) \cdot 0.018}$$

$K_2SO_4 = A$; $H_2O = B$ dersek

$$b = \frac{n_A}{n_B \times 0.018} \text{ şeklinde yazılır.}$$

Örnek: 25 oC'de kütlece %50 etanol/su çözeltisinin yoğunluğu 0.914 g/cm³ tür. Verilen çözeltide suyun kısmi molar hacmi 17.4 cm³/mol olduğuna göre, etanolün kısmi molar hacmini bulunuz?

NOT: Temel olarak 100 cm³ alabilirsiniz.

$$M(\text{su}) = 18 \text{ g/mol} ; \quad M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 46 \text{ g/mol}$$

$$V = V_A \cdot n_A + V_B \cdot n_B \quad 100 \text{ cm}^3 * \frac{0.914 \text{ g}}{\text{cm}^3} = 91.4 \text{ g}$$

$$m_{\text{su}} = 91.4 / 2 = 45.7 \text{ g} \text{ ise; } n_{\text{su}} = 45.7 / 18 = 2.538 \text{ mol}$$

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 91.4 / 2 = 45.7 \text{ g ise; } n_{\text{EA}} = 45.7 / 46 = 0.993 \text{ mol}$$

$$V = V_A \cdot n_A + V_B \cdot n_B \quad \text{idi.}$$

$$100 = 17.4 * 2.538 + V_B * 0.993$$

$$V_B = 56.23 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

KİSMİ MOLAR GİBBS ENERJİSİ

Saf bir madde için;
molar gibbs enerjisi = kimyasal potansiyel

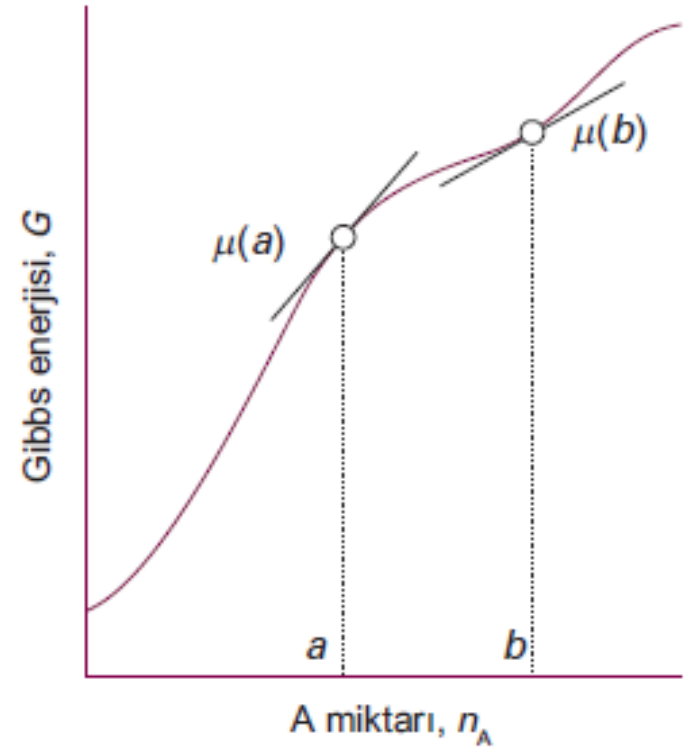
Hbb J maddesi için kısmi molar gibbs enerjisi

$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{P, T, n'}$
şeklinde tanımlanır.

A ve B bileşenlerinden oluşan bir karışım için ;

$$G = n_A \cdot \mu_A + n_B \cdot \mu_B$$

$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$



Şekil 5.4 Bir maddenin kimyasal potansiyeli, karışımın toplam Gibbs enerjisinin söz konusu maddenin miktarına göre değişim grafiğinin eğimidir. Genel olarak, kimyasal potansiyel, şekildeki *a* ve *b* noktalarından da görüldüğü gibi, bileşimle değişir. Burada gösterilen her iki kimyasal potansiyel de pozitiftir.

Kısmi molar hacim ifadeleri

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P, T, n'} . dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{P, T, n'} . dn_B$$

$$dV = V_A . dn_A + V_B . dn_B \quad \text{idi.}$$

Kısmi molar gibbs enerjisi ifadeleri

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} . dn_A + \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{P, T, n_A} . dn_B$$

$$dG = \mu_A . dn_A + \mu_B . dn_B$$

Saf maddeler için : $dG = VdP - SdT$

Çok bileşenli sistemler için: $dG = VdP - SdT + \mu_A . dn_A + \mu_B . dn_B + \dots$

$$G = H - TS$$

$$H = U + PV$$

$$G = U + PV - TS$$

$$U = G - PV + TS$$

$$dU = dG - p dV - V dp + T dS + S dT$$

$$dU = V dp - S dT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots - p dV - V dp + T dS + S dT$$

$$dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots - p dV + T dS$$

KİMYASAL POTANSİYELİN GENEL ANLAMI

$$U=f(S,V) \text{ ise; } dU=TdS - pdV$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J} \right) S, V, n'$$

$$H=f(S,P) \text{ ise; } dH=TdS + VdP$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J} \right) S, P, n'$$

$$A=f(V,T) \text{ ise; } dA= -PdV - SdT$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J} \right) V, T, n'$$

$$G=f(P,T) \text{ ise; } dG=VdP - SdT$$

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right) P, T, n'$$

GİBBS-DUHEM DENKLEMİ

$$G = \mu_A \cdot n_A + \mu_B \cdot n_B$$

$$dG = d(\mu_A \cdot n_A + \mu_B \cdot n_B)$$

$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B + n_A \cdot d\mu_A + n_B \cdot d\mu_B$$

$$dG = VdP - SdT + \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B + \dots \text{ idi.}$$

Sabit basınç ve sıcaklıkta; $(dP=0 ; dT=0)$

$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B + \dots \quad \text{olacağından;}$$

$$dG = dG$$

$$\mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B + n_A \cdot d\mu_A + n_B \cdot d\mu_B = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

$$n_A \cdot d\mu_A + n_B \cdot d\mu_B = 0 \quad (\text{Gibbs – Duhem eşitliği})$$

$$n_A.d\mu_A + n_B.d\mu_B = 0$$

(Gibbs – Duhem eşitliği)

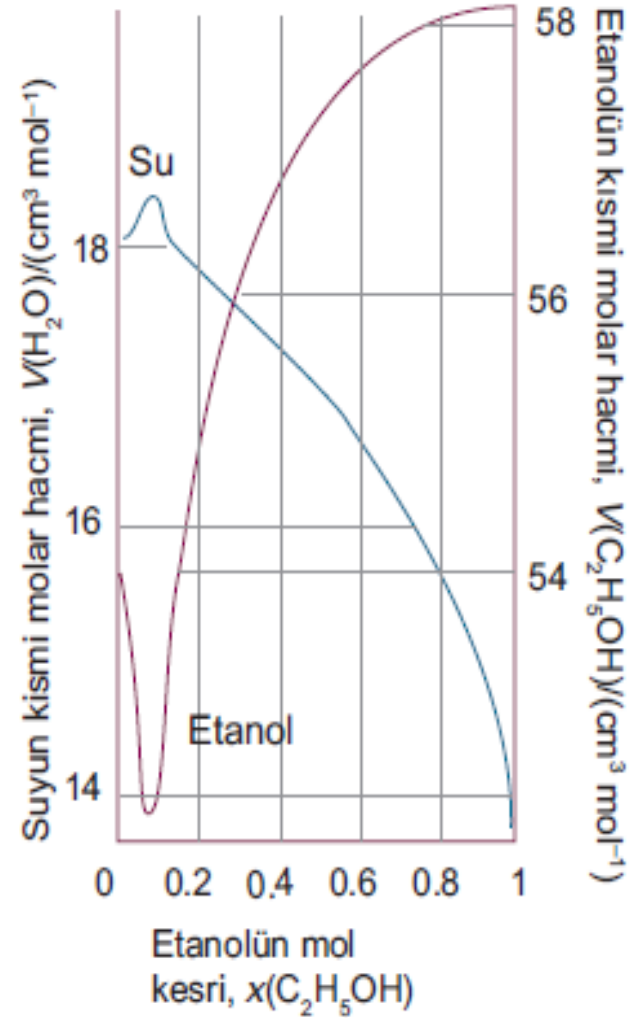
Bu eşitliğe göre; karışımdaki bir bileşenin kimyasal potansiyeli, diğer bileşenin kimyasal potansiyelinden bağımsız olarak değişemez.

$n_A.d\mu_A + n_B.d\mu_B = 0$ olduğundan

$$d\mu_B = - \frac{n_A}{n_B} . d\mu_A$$

$n_A.dV_A + n_B.dV_B = 0$ ifadesi de yazılabilir.

(Bu tüm kısmi büyüklükler için geçerlidir)



Şekil 5.1 25°C'ta su ve etanolün kısmî molar hacimleri. Su için soldaki dikey eksen etanol için ise, sağdaki dikey eksen kullanılmıştır.

Örnek: 298 K'de K_2SO_4 'ün su içinde kısmi molar hacminin molalitesi ile ilgili matematiksel ifadesi

$$V(K_2SO_4)(cm^3/mol) = 32.28 + 18.216.b^{(1/2)}$$

Şeklindedir. Gibbs-duhem denklemini kullanarak çözeltideki suyun kısmi molar hacmini molaliteye bağlayan bir ifade elde ediniz.

Not: 298 Kde suyun molar hacmi= $18.079 cm^3/mol$

Çözüm: $K_2SO_4 = A$; Su = B ile gösterelim.

$$n_A.d\mu_A + n_B.d\mu_B = 0 \quad \text{yazılabildiği gibi}$$

$$n_A.dV_A + n_B.dV_B = 0 \quad \text{da yazılabilir.}$$

$$dV_B = - \frac{n_A}{n_B}.dV_A \quad \text{olacaktır.}$$

1.SŞ: $b=0$ ise; $V_B=V_B^=18.079 \text{ cm}^3/\text{mol}$*

2.SŞ: $b=b$ ise; $V_B=V_B$ (istenen)

Sınır şartlarını integrale uygun şekilde yerleştirirsek ;

$$\int_{V_B^*}^{V_B} dV_B = - \int_0^b \frac{n_A}{n_B} dV_A$$

$$V_A = 32.28 + 18.216 \cdot b^{(1/2)} \text{ ise;}$$

$$\frac{dV_A}{db} = \frac{1}{2} * 18.216 * b^{-1/2} = 9.108 * b^{-1/2}$$

$$dV_A = 9.108 * b^{-1/2} * db$$

$$V_B - V_B^* = - \int_0^b \frac{n_A}{n_B} 9.108 * b^{-1/2} * db$$

$$b = \frac{\frac{n_A}{n_B \cdot M_B}}{1000} = \frac{\frac{n_A}{n_B \cdot 18}}{1000} = \frac{n_A}{n_B \cdot 0,018}$$

şeklinde yazılır (tanım gereği)

$$b = \frac{n_A}{n_B \cdot 0.018} \quad \text{ise;} \quad b \cdot 0.018 = \frac{n_A}{n_B} \quad \text{olacaktır.}$$

$$V_B - V_B^* = - \int_0^b \frac{n_A}{n_B} * 9.108 * b^{-1/2} * db$$

$$V_B = V_B^* - \int_0^b b * 0.018 * 9.108 * b^{-1/2} . db$$

$$V_B = V_B^* - \int_0^b 0.164 * b^{+1/2} . db$$

$$V_B = 18.079 - 0.164 * b^{+3/2} . \frac{2}{3}$$

$$V_B = 18.079 - 0.1093 * b^{+3/2} \text{ elde edilir.}$$

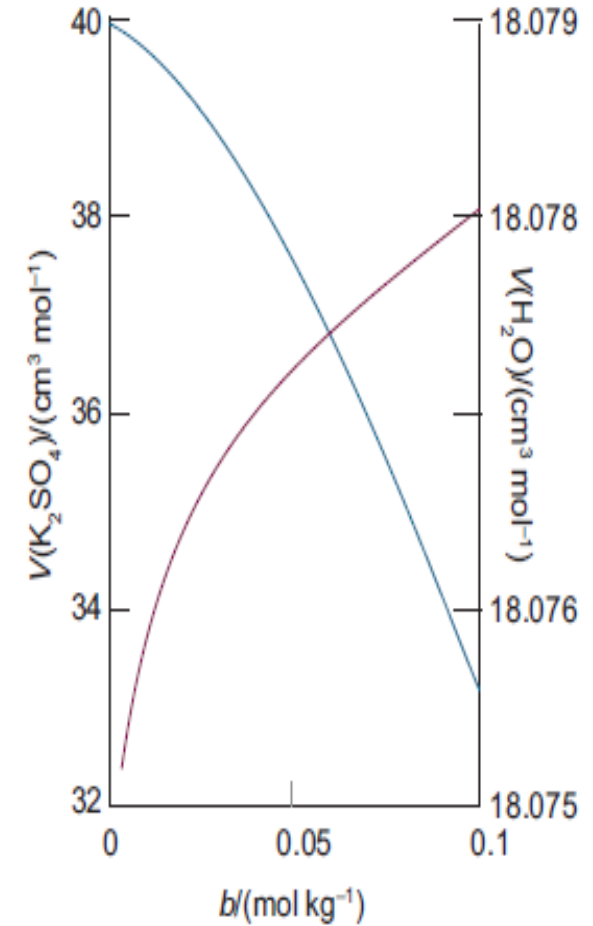
$VB = 18.079 - 0.1093 * b^{+3/2}$ olarak bulundu

Elde edilen ifadeye göre;

* $b=0$ ise (yani su saf ise, yani içinde çözünen K_2SO_4 yok ise, $VB=18.079$ ile en yüksek değerdedir.

* $b>0$ oldukça (yani su içine K_2SO_4 atılıp çözündürüldükçe) VB değeri 18.079 dan daha düşük değerler alacaktır.

Yani GD denklemine göre K_2SO_4 'ün kısmi molar hacmi arttıkça ($b>0$), suyun kısmi molar hacmi azalacaktır (ifadedeki – işaretine dikkat edin).



Şekil 5.5 Sulu bir potasyum sülfat çözeltisindeki bileşenlerin kısmî molar hacimleri. Mavi eğri suya; mor eğri ise, potasyum sülfata aittir.

ÇALIŞMA SORUSU-1

Kısmi molar hacmi ile molalite (b) arasındaki ilişki

$$V_A (\text{cm}^3/\text{mol}) = 6,2 + 5,1.b - 7,2 b^2$$

bağıntısı ile verilen bir A tuzunun, su ile olan çözeltisi içindeki suyun kısmi molar hacmini (V_B), molaliteye bağlayan ifadeyi elde ediniz ve $b = 2$ için V_B' yi hesaplayınız?

Not: Soruda tuz A ile, su B ile gösterilmektedir. Sizde soruyu çözerken aynı notasyonu kullanınız.

Saf suyun molar hacmi $V_B^* = 18,08 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ dür.

$M_B = 18 \text{ g/mol}$

ÇALIŞMA SORUSU-2

Sabit basınç ve sabit sıcaklıkta, molalitenin fonksiyonu olarak NaBr-H₂O çözeltisinin hacmi, aşağıdaki ifade ile verilmektedir.

$$V(\text{cm}^3/\text{mol}) = 1002,93 + 23,189 \cdot b + 2,197 \cdot b^{3/2} - 0,178 \cdot b^2$$

Yukarıda V, 1000 g suda çözünen b mol NaBr içeren bir çözeltinin

hacmidir. Buna göre, b= 0,25 'lik çözeltiye ait V_{NaBr} ve $V_{\text{H}_2\text{O}}$ kısmi molar

hacimlerini tayin ediniz?

Verilen sıcaklıkta saf suyun molar hacmi =18,079 cm³/mol

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g/mol}$$

ÇALIŞMA SORUSU-3

Sulu potasyum sülfat K_2SO_4 (aq) çözeltisinde potasyum sülfatın kısmi molar hacminin, **molalite (b)** sine bağılılığı 298 K ve 1 atm de

$$V(K_2SO_4) = 32,280 + 18,216 b^{1/2} + 0,0222.b$$

olarak verilmektedir. Saf suyun aynı koşullardaki molar hacmi $17,963 \text{ cm}^3/\text{mol}$ olduğuna göre, suyun kısmi molar hacmini molalite (b) ye bağlayan ifadeyi elde ediniz ve $b = 2$ için sayısal değerini bulunuz

Not: İşlem kolaylığı açısından suyu A ile, potasyum sülfat'ı B ile gösterebilirsiniz.

KARIŞIM TERMODİNAMİĞİ

$$G_i = n_A \cdot \mu_A + n_B \cdot \mu_B$$

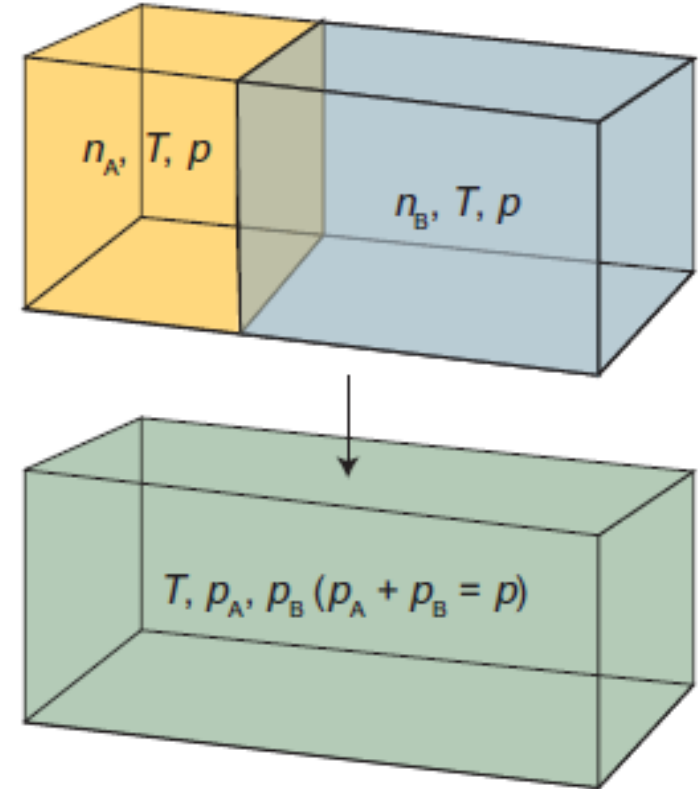
$$\mu_A = \mu_A^\theta + RT \ln \frac{P}{P^\theta}$$

$$G_i = n_A(\mu_A^\theta + RT \ln \frac{P}{P^\theta}) +$$

$$n_B(\mu_B^\theta + RT \ln \frac{P}{P^\theta})$$

$$\frac{P}{P^\theta} = P \text{ dersek;}$$

$$G_i = n_A(\mu_A^\theta + RT \ln P) + n_B(\mu_B^\theta + RT \ln P)$$



Şekil 5.6 İki ideal gazın karışma termodinamik fonksiyonlarını hesaplamak için düzenleme.

Karışma olayı öncesinde;

$$G_i = n_A(\mu_A^\theta + RT \ln P) + n_B(\mu_B^\theta + RT \ln P) \quad (\text{i: initial: başlangıç})$$

Karışım olayı olduktan sonra;

$$G_f = n_A(\mu_A^\theta + RT \ln P_A) + n_B(\mu_B^\theta + RT \ln P_B) \quad (\text{f: final: son})$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = G_f - G_i$$

(mix: mixing = karışmak)

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A.R.T.\ln\left(\frac{P_A}{P}\right) + n_B.R.T.\ln\left(\frac{P_B}{P}\right)$$

$$\frac{P_A}{P} = \frac{n_A}{n} = X_A$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = n_A.R.T.\ln X_A + n_B.R.T.\ln X_B$$

$n_A = n.X_A$ ve $n_B = n.X_B$ olduğundan ;

$$\Delta G_{\text{mix}} = n.R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B) \quad \text{olacaktır.}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = n \cdot R \cdot T \cdot (X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)$$

ΔG_{mix} = Karışma olayının gibbs enerji değişimi

n = Toplam mol sayısı ($n_A + n_B$)

R = İdeal gaz sabiti (8.314 J/molK)

T = Sıcaklık (K)

X_A = A gazının mol kesri

X_B = B gazının mol kesri

NOT-1 : $\Delta G_{\text{mix}} < 0$ olması karışma olayının kendiliğinden (istemli gerçekleştiğini belirtir)

NOT-2 : ΔG_{mix} değerinin büyüklüğü olayın ne kadar büyük bir şiddetle kendiliğinden (istemli) gerçekleştiğini belirtir.

DİĞER TERMODİNAMİK BÜYÜKLÜKLER(ΔS_{mix} , ΔH_{mix})

$$\Delta G_{\text{mix}} = n.R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \text{ (Entropinin termodinamik anlamı)}$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, n_A, n_B$$

$$\Delta S_{\text{mix}} = - n.R.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B)$$

$$\Delta S_{\text{mix}} > 0$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T. \Delta S_{\text{mix}}$$

$$\Delta H_{\text{mix}} = \Delta G_{\text{mix}} + T. \Delta S_{\text{mix}}$$

$$= n.R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B) + T.(- n.R.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B)) = 0$$

ÖRNEK: İki eşit bölmeye ayrılmış bir sistemin bir bölümünde 25 oC'de 3 mol H₂, diğer bölmede de yine 25 oC'de 1 mol N₂ vardır. Bölmeleri birbirinden ayıran kapağın kaldırılması ile meydana gelen karışma olayının gibbs enerji değişimini bulunuz?

He=A N=B olsun

$P \propto n$ olduğundan ;

$P_{N_2} = P_B = P$ olsun (1 molü için)

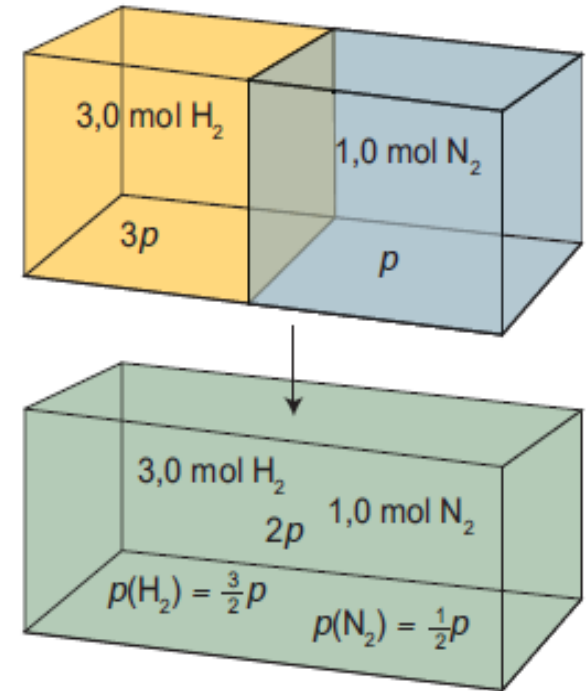
$P_{He} = P_A = 3P$ olur.

$$G_i = 3(\mu_A^\theta + RT \ln 3P) + 1(\mu_B^\theta + RT \ln P)$$

$$G_f = 3(\mu_A^\theta + RT \ln \frac{3P}{2}) + 1(\mu_B^\theta + RT \ln \frac{P}{2})$$

$$\Delta G_{mix} = G_f - G_i = 3RT \ln \left(\frac{\frac{3P}{2}}{3P} \right) + RT \ln \left(\frac{\frac{P}{2}}{P} \right)$$

$$\Delta G_{mix} = 3RT \ln \left(\frac{1}{2} \right) + RT \ln \left(\frac{1}{2} \right)$$



Şekil 5.8 Farklı başlangıç basınçlarına sahip gaz karışımlarına ilişkin Gibbs enerjisi hesaplanmasında, ilk ve son haller göz önüne alınır.

$$\Delta G_{\text{mix}} = 3RT \ln\left(\frac{1}{2}\right) + RT \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = 4RT \ln\left(\frac{1}{2}\right)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = 4 * 8.314 * 298 * (-0.693) = -6869 \text{ J/mol}$$

2. Yol :

$$\Delta G_{\text{mix}} = n.R.T.(X_A.\ln X_A + X_B.\ln X_B)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = 4.R.T.[(3/4).\ln(3/4) + (1/4).\ln(1/4)]$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = 4 * 8.314 * 298 * (-0.562)$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = -5570 \text{ J/mol}$$

ÇALIŞMA SORUSU

300 K sıcaklıkta bir kapak yardımı ile farklı hacimde 2 bölmeye ayrılmış kapalı bir sistemin bölmelerinden birinde 5 mol H_2 gazı, diğerinde ise 3 mol N_2 gazı bulunmaktadır. Kapak kaldırılmadan önce her iki bölmedeki basınçlar birbirine eşittir. Bölmeleri ayıran kapak kaldırıldığı zaman; gazlar birbiri ile karıştığına göre,
 $\Delta G_{mix} = ?$; $\Delta S_{mix} = ?$; $\Delta H_{mix} = ?$

Not: Gazlar ideal olarak kabul edilebilir.

$R = 8,314 \text{ J/molK}$; $R = 0,082 \text{ Latm/molK}$

H: 1 g/mol N: 14 g/mol

Çözümde işlem kolaylığı açısından H_2 gazını A ile, N_2 gazını B ile gösterebilirsiniz

SIVILARIN KİMYASAL POTANSİYELİ

Çözelti : Çözücü + Çözünen

İDEAL ÇÖZELTİLER

Çözücü Raoult Yasası

Çözünen Raoult Yasası

İDEAL SEYRELTİK ÇÖZELTİLER

Çözücü Raoult Yasası

Çözünen **Henry** Yasası

Moleküllerin sıvı fazdan ayrılma hızı

A molekülü için

A molekülünün yüzeyden ayrılma hızı = buharlaşma hızı

A molekülünün buharlaşma hızı $\propto$
A moleküllerinin yüzeydeki sayısı

A moleküllerinin yüzeydeki sayısı
 $\propto$ A'nın mol kesri

Buharlaşma hızı $\propto$ Mol kesri

Buharlaşma hızı = $k \cdot X_A$

Moleküllerin sıvı faza dönme hızı

A molekülü için

A molekülünün yüzeye dönme hızı = yoğunlaşma hızı

A molekülünün yoğunlaşma hızı $\propto$
Gaz fazında A' nın derişimi

Gaz fazında A' nın derişimi $\propto$
A bileşeninin kısmi basıncı

Yoğunlaşma hızı $\propto$ Kısmi basınç

Yoğunlaşma hızı = $k' \cdot P_A$

Denge'de

Buharlaştırma hızı = Yoğunlaştırma hızı

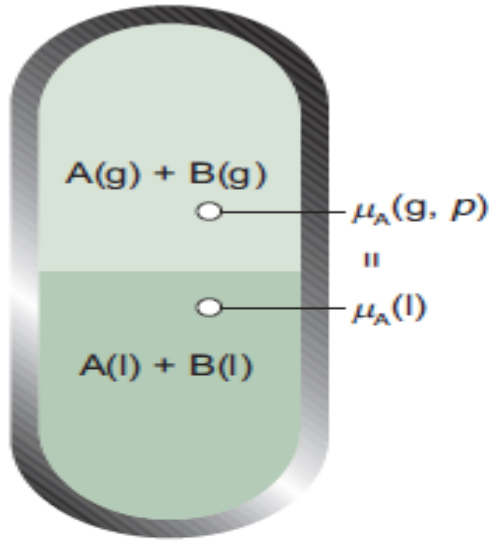
$$k \cdot X_A = k' \cdot P_A$$

$$P_A = \left(\frac{k}{k'} \right) X_A$$

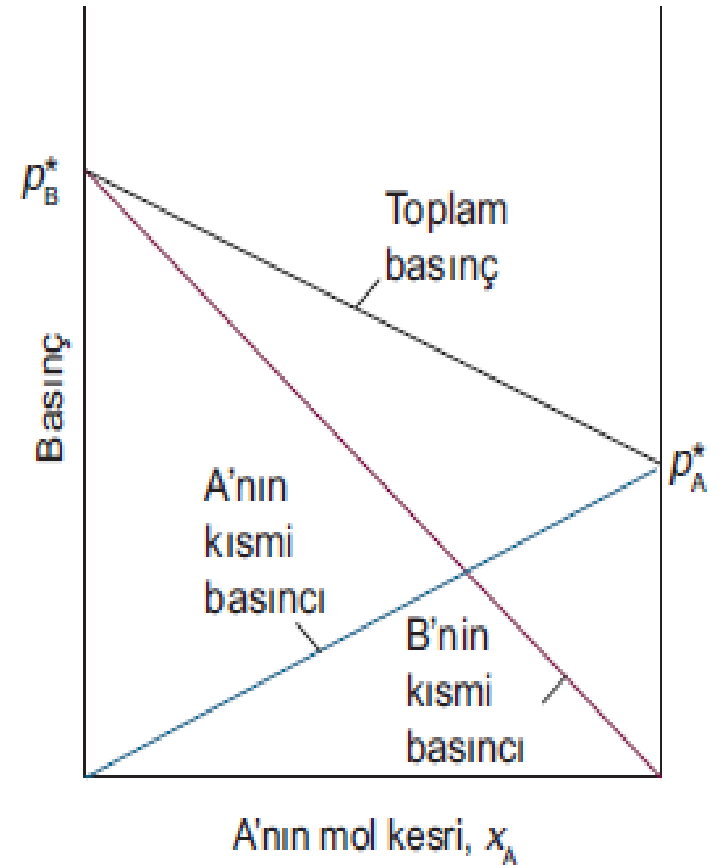
$\left(\frac{k}{k'} \right) = P_A^* = \text{Orantı sabiti (saf bir maddenin buhar basıncı)}$

$$P_A = P_A^* \cdot X_A$$

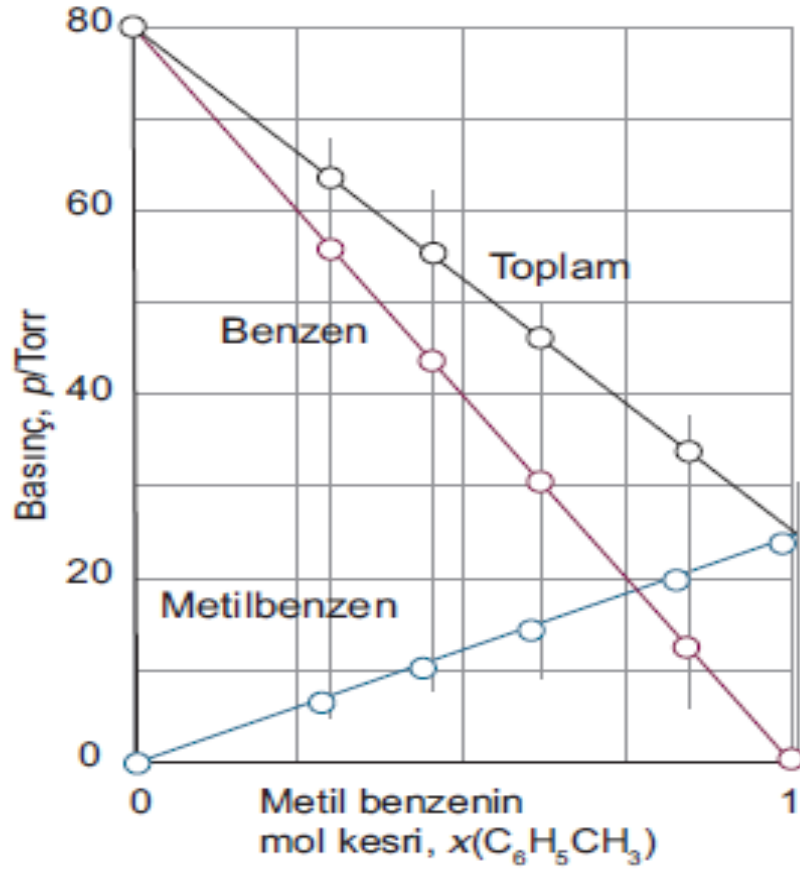
Raoult Yasası



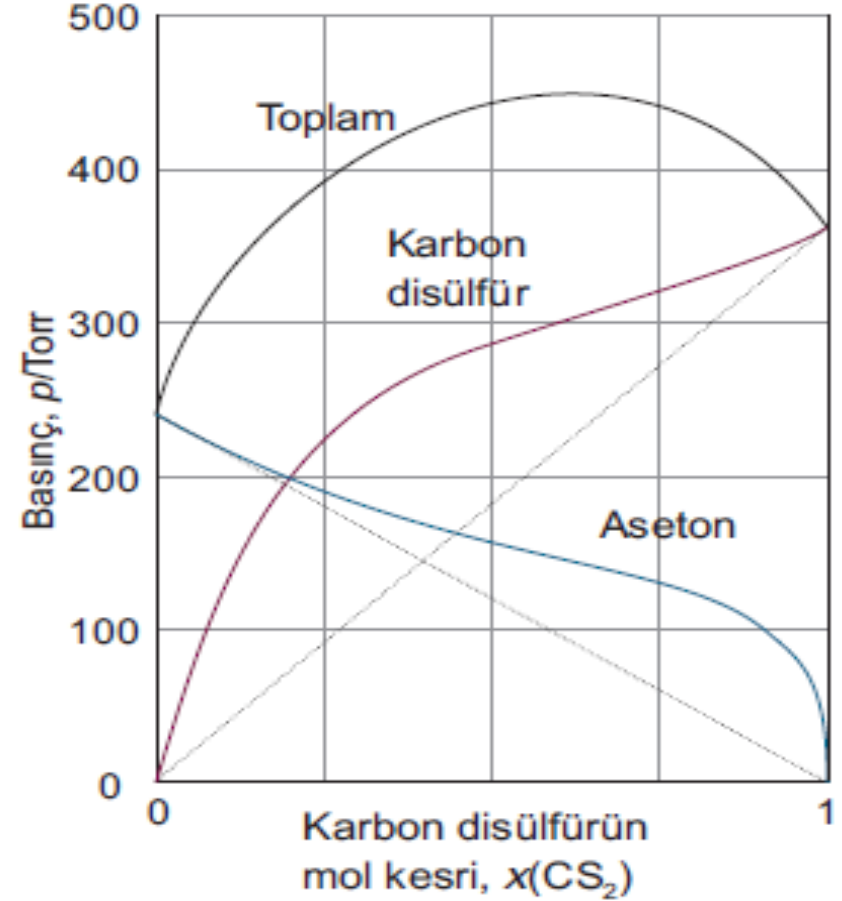
Şekil 5.10 Denge durumunda bir maddenin gaz halinin kimyasal potansiyeli, aynı maddenin sıvı halinin kimyasal potansiyeline eşittir. Ortamda çözünen varken de aynı durum geçerlidir. Buhar fazındaki A'nın kimyasal potansiyeli, onun kısmî buhar basıncına bağlı olduğundan, sıvı A'nın kimyasal potansiyeli de onun kısmî buhar basıncına bağlıdır.



Şekil 5.11 İdeal bir ikili karışımda bileşenlerin kısmî buhar basınçları ve toplam buhar basıncı bileşenlerin mol kesri ile orantılıdır.



Şekil 5.12 Benzen ve metilbenzen (toluen) karışımında olduğu gibi, benzer sıvıların karışımı hemen hemen ideal davranır ve buhar basınçlarının bileşim ile değişimi ideal çözeltidekine benzer.



Şekil 5.13 Karbon disülfür ve aseton, (propanon) gibi birbirine benzemeyen sıvıların karışımı ideallikten büyük ölçüde sapma gösterirler.

Örnek

Saf benzen (C_6H_6) in buhar basıncı 95,1 mm Hg , saf toluen (C_7H_8) in buhar basıncı 28,4 mm Hg olarak ölçülmüştür. Eşit kütlelerde benzen ve toluen içeren ideal bir çözeltide benzen ve toluenin kısmi buhar basınçlarını ve çözeltinin toplam buhar basıncını bulunuz?

Benzen: C_6H_6 : 78 g/mol ; Toluene : C_7H_8 : 92 g/mol

Benzen'i A ile ; Toluene'i B ile gösterebilirsiniz.

$$P_A = P_A^* \cdot X_A \quad P_B = P_B^* \cdot X_B \quad \text{Kütle miktarı m olsun.}$$

$$X_A = \left(\frac{n_A}{n_A + n_B} \right) = \frac{\frac{m}{78}}{\frac{m}{78} + \frac{m}{92}} \quad \mathbf{X_A = 0.541} \text{ bulunur.}$$

$$\mathbf{X_A + X_B = 1} \quad \text{ise;} \quad \mathbf{X_B = 1 - X_A = 0.459} \text{ olarak hesaplanır.}$$

$$P_A = 95.1 * 0.541 = 51.45 \text{ mm Hg}$$

$$P_B = 28.4 * 0.459 = 13.03 \text{ mm Hg}$$

$$P_T = P_A + P_B = 51.45 + 13.03 = 64.48 \text{ mm Hg}$$

ÖRNEK

175 g sukroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$, $M=342$ g/mol), 75 oC'de 350 mL suda çözündürüldüğü zaman, suyun buhar basıncında meydana gelen azalmayı hesaplayınız?

75 oC'de saf suyun buhar basıncı $P_{su}^* = 289.1$ mmHg

$\rho_{su}=0.97489$ g/mL

175 g sukroz = $175/342 = 0.5113$ mol

350 mL su = $(350 \cdot 0.97489)/18 = 18.94$ mol su

$X_{su}=18.94/(18.94+0.5113) = 0.978$

$\Delta P = P_{su}^* - P_{su} = P_{su}^* (1-X_{su})$

$= 289.1 \cdot (1-0.978) = 6.36$ mmHg

ÇALIŞMA SORUSU-1

Heptan (C_6H_{14}) ve oktan (C_8H_{18}) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ de ideal bir çözelti oluştururlar. 2 mol heptan ve 1 mol oktandan oluşan bir karışımın bu sıcaklıktaki buhar basıncı $9,56 \times 10^3\text{ Pa}$ dır. Karışım bir fraksiyonlu distilasyon kolonunda destillenmekte ve daha uçucu bileşen olan heptanın 1 molü karışım içerisinde alınmaktadır. Karışım $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye soğutulduğunda geri kalan sıvının $8,20 \times 10^3\text{ Pa}$ buhar basıncına sahip olduğu bulunmuştur. Buna göre heptan ve oktanın saf haldeki buhar basınçları nedir?

C_6H_{14} : **86 g/mol** C_8H_{18} : **114 g/mol**

Not : Çözümde işlem kolaylığı için heptanı A ile, oktanı B ile gösterebilirsiniz.

SIVI VE BUHARIN BİLEŞİMİ

İkili (A + B) bir karışımın ;

Sıvı fazında A bileşeni için: $P_A = P_A^* \cdot X_A$

Sıvı fazında B bileşeni için: $P_B = P_B^* \cdot X_B$

$$X_A + X_B = 1$$

P_A^* = A'nın saf haldeki buhar basıncı ; X_A = A'nın sıvı fazdaki mol kesri

P_B^* = B'nin saf haldeki buhar basıncı ; X_B = B'nin sıvı fazdaki mol kesri

P_A = A'nin karışım haldeki buhar basıncı ; P_B = B'nin karışım haldeki b.b.

Buhar fazında A bileşeni için: $P_A = P_T^* \cdot Y_A$

Buhar fazında B bileşeni için: $P_B = P_T^* \cdot Y_B$

$$Y_A + Y_B = 1$$

P_A^* = A'nın saf haldeki buhar basıncı ; Y_A = A'nın buhar fazdaki mol kesri

P_B^* = B'nin saf haldeki buhar basıncı ; Y_B = B'nin buhar fazdaki mol kesri

P_T = Toplam buhar basıncı = $P_A + P_B$

Sıvı faz için

$$P_A = P_A^* \cdot X_A$$

$$P_B = P_B^* \cdot X_B$$

$$X_A + X_B = 1$$

$$P_T = P_A + P_B$$

$$P_T = P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot X_B$$

$$P_T = P_A^* \cdot X_A + P_B^* (1 - X_A)$$

Buhar faz için

$$P_A = P_T \cdot Y_A$$

$$P_B = P_T \cdot Y_B$$

$$Y_A + Y_B = 1$$

$$Y_A = \frac{P_A}{P_T} = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

$$Y_A = \frac{P_A^* \cdot X_A}{P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot X_B}$$

$$Y_A = \frac{P_A^* \cdot X_A}{P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot (1 - X_A)}$$

$$Y_B = 1 - Y_A$$

ÖRNEK : Oda sıcaklığında 50 g Aseton (A) ile 80 g tolüen (B) karıştırıldığında ideal bir çözelti oluştuğunu varsayarak bileşenlerin buhar fazdaki mol kesirlerini bulunuz?

Oda sic. $P_A^* = 200$ torr ; $P_B^* = 700$ torr

$M_A = 58$ g/mol ; $M_B = 92$ g/mol

$P_A = P_T \cdot Y_A$ ise ;

$$Y_A = \frac{P_A}{P_T} = \frac{P_A^* \cdot X_A}{P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot X_B} = \frac{P_A^* \cdot X_A}{P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot (1 - X_A)}$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_T} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{50}{58}}{\frac{50}{58} + 80/92} = 0.492$$

$$Y_A = \frac{200 \cdot 0.492}{200 \cdot (0.492) + 700 \cdot (1 - 0.492)} = 0.217$$

$$Y_B = 1 - 0.217 = 0.783$$

ÇALIŞMA SORUSU-2

300 K'de saf A sıvısının buhar basıncı 575 Torr ve saf B sıvısının buhar basıncı 390 Torr'dur.

Bu iki sıvı ideal bir sıvı-buhar karışımı oluşturmaktadır. Dengede karışımın buhar fazında A' nın mol kesrinin 0,35 olduğu bilinmektedir. Buna göre; buharın toplam basıncını ve sıvı karışımın bileşimini hesaplayınız?

İDEAL SEYRELTİK ÇÖZELTİLER

Çözücü Raoult Yasası

Çözünen Henry Yasası

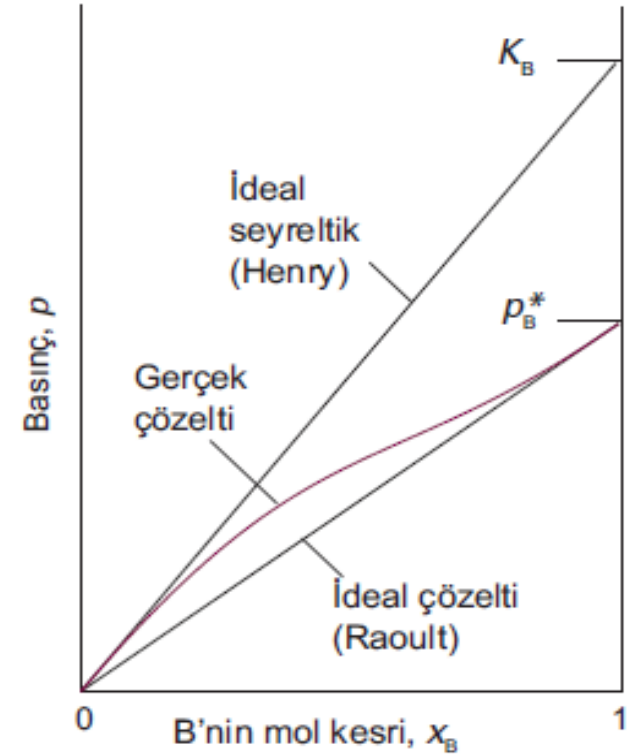
Çözünenin buhar basıncı α bu bileşenin mol kesri

Orantı sabiti $\#$ Saf maddenin buhar basıncı

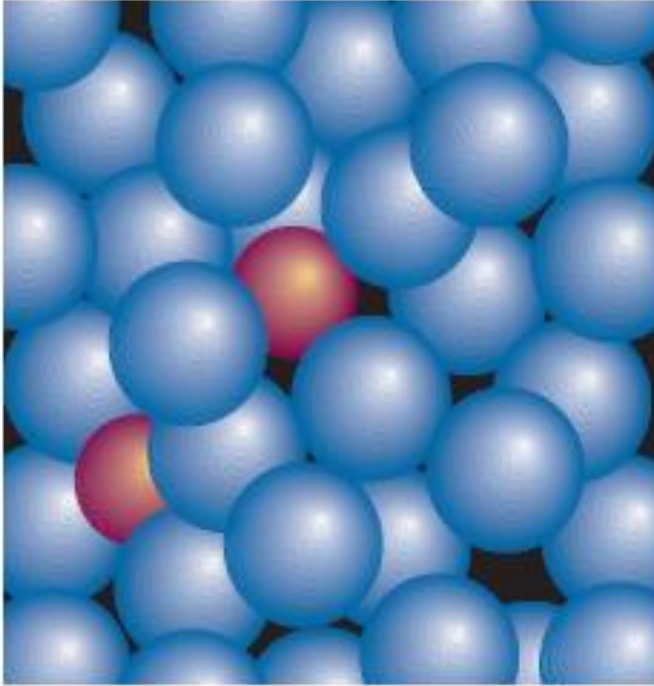
$P_B \propto X_B$ ise; $P_B = K_B \cdot X_B$

$X_B =$ Çözünen maddenin mol kesri

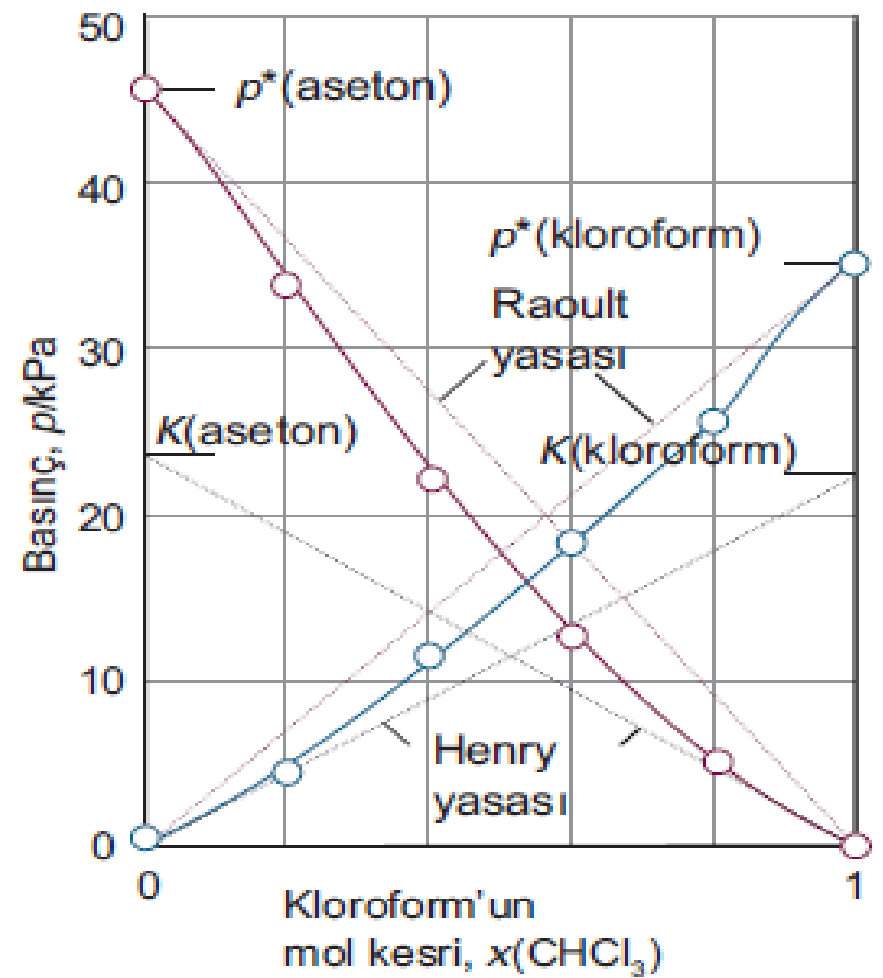
$K_B =$ Sabit (Basınç boyutlu)



Şekil 5.14 Bir bileşen(çözücü) hemen hemen saf olduğunda buhar basıncı, orantı sabiti (eğim) p_B^* olmak üzere mol kesri ile orantılıdır (Raoult yasası). Bu bileşen çözünen madde ise, bu bileşenin buhar basıncı, orantı sabiti (eğim) K_B olmak üzere, halâ mol kesri ile orantılıdır (Henry yasası).



Şekil 5.15 Seyreltik çözeltide çözücü molekülleri (mavi küreler), saf çözücündeki çevrelerinden çok az farklı çevreye sahiptir. Buna karşın, çözünen tanecikler saf çözünendeki moleküllerden tamamen farklı çevreye sahiptir.



Şekil 5.16 Kloroform (triklormetan) ve aseton (propanon)'un bir karışımında deneysel kısmî buhar basınçları (veriler Örnek 5.3'den alınmıştır). K 'nın değerleri Örnekte açıklandığı gibi, seyreltik çözeltideki buhar basıncının ekstrapolasyonundan bulunmuştur.

Çizelge 5.1* 298 K'de sudaki gazlar için Henry yasası sabitleri

	$K/(\text{kPa kg mol}^{-1})$
CO ₂	$3,01 \times 10^3$
H ₂	$1,28 \times 10^5$
N ₂	$1,56 \times 10^5$
O ₂	$7,92 \times 10^4$

* Daha fazla değer, *Veriler bölümünde* bulunabilir.

SON DERSTE (9.HAFTA ÖZETİ)

SIVI  GAZ DENGESİ

μA^* = Saf A'nın kimyasal potansiyeli

$\mu A(s)^*$ = Sıvı halde saf A'nın kimyasal potansiyeli

$P A^*$ = Saf A sıvısının denge buhar basıncı

Sıvı === Gaz

$A(s) === A(g)$

$\mu A(s) = \mu A(g)$

$\mu A^*(s) = \mu A^*(g)$

Gaz için kimyasal potansiyel

$\mu A(g) = \mu A^\theta + R.T. \ln(P A / P^\theta)$

$P A / P^\theta = P$

$$\mu_A(g) = \mu_A^\theta + R.T. \ln P_A$$

$$\mu_A(s) = \mu_A(g) \text{ idi.}$$

$$\mu_A(s) = \mu_A^\theta + R.T. \ln P_A$$

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^\theta + R.T. \ln P_A^* \quad (1)$$

Sıvı faz içinde 2. bir bileşen var ise;

μ_A = A'nın kimyasal potansiyeli

P_A = A'nın sıvı fazdaki buhar basıncı (A'nın kısmi basıncı)

$\mu_A(s)$ = Sıvı halde saf A'nın kimyasal potansiyeli

$$\mu_A(s) = \mu_A^\theta + R.T. \ln P_A \quad (2)$$

$$\mu A^*(s) = \mu A^\theta + R.T. \ln PA^* \quad \text{idi.}$$

$$\mu A^\theta = \mu A^*(s) - R.T. \ln PA^* \quad (3)$$

2 eşitliğinde 3 nolu denklem yerine konursa;

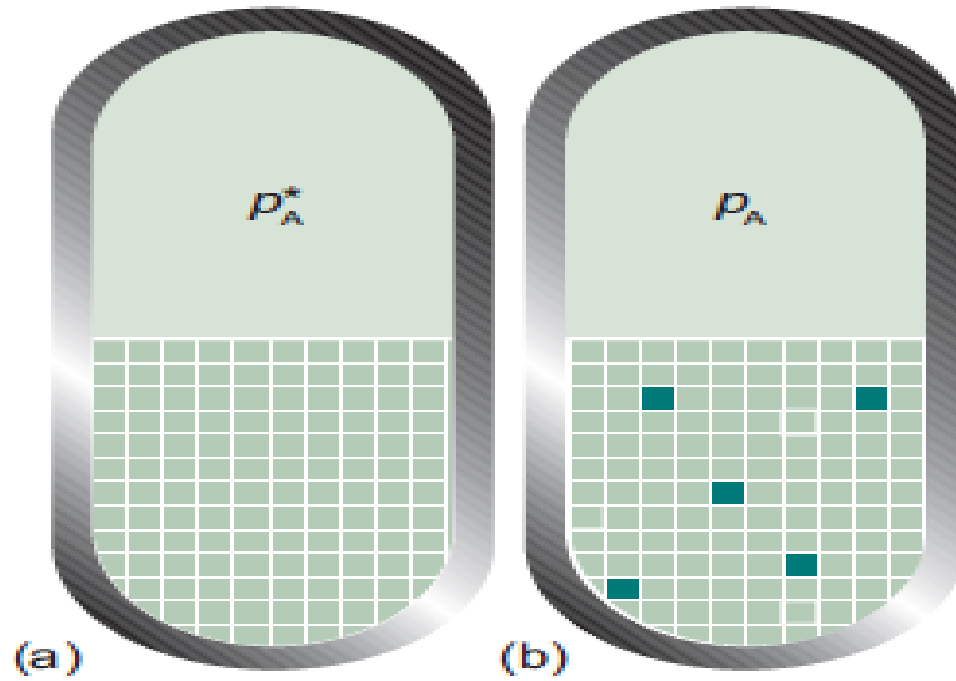
$$\mu A = \mu A^\theta + R.T. \ln PA \quad \text{idi.}$$

$$\mu A = \mu A^*(s) - R.T. \ln PA^* + R.T. \ln PA$$

$$\mu A = \mu A^*(s) + R.T. \ln(PA/PA^*)$$

$$PA/PA^* = X_A \quad (\text{Raoult Yasası})$$

$$\mu A = \mu A^*(s) + R.T. \ln X_A$$



Şekil 5.21 Saf sıvının buhar basıncı, buharlaşma olayından kaynaklanan düzensizlik artışı ile çevrenin azalan düzensizliği arasındaki dengeyi temsil eder. (a) Düzenli kareler saf sıvının yapısını şematik olarak gösterir. (b) Çözünen (koyu kareler) varlığında, yoğun fazın düzensizliği saf sıvınınkinden nispeten daha yüksektir. Bu yüzden, buhar faza geçerek düzensiz hal alma eğiliminde azalma olur.

İDEAL ÇÖZELTİLER

Çözücü (A): Raoult Yasası $P_A = P_A^* \cdot X_A$

Çözünen(B): Raoult Yasası $P_B = P_B^* \cdot X_B$

$$P_T = P_A + P_B \quad X_A + X_B = 1$$

Buhar fazında A bileşeni için: $P_A = P_T \cdot Y_A$

Buhar fazında B bileşeni için: $P_B = P_T \cdot Y_B$

$$Y_A + Y_B = 1 \quad Y_A = \frac{P_A^* \cdot X_A}{P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot (1 - X_A)}$$

İDEAL SEYRELTİK ÇÖZELTİLER

Çözücü (A): Raoult Yasası $P_A = P_A^* \cdot X_A$

Çözünen(B): Henry Yasası $P_B = K_B \cdot X_B$

SORU : Sulu (A) amonyak (B) çözeltisinin $X_B = 0.045$ değeri için 30 °C'deki **toplam buhar basıncını** bulunuz?

Saf suyun 30 °C'deki buhar basıncı = 21 torr

Amonyak için $K_B = 845$ torr

Not: Çözeltiyi ideal seyreltik çözelti olarak kabul ediniz. Su ve Amonyakın her ikisi de uçucudur. Su'yu A ile Amonyakı B ile gösteriniz.

ÇÖZÜM:

Su için: $P_A = P_A^* \cdot X_A = 21 \cdot (1 - 0.045) = 20.055$ torr

NH₃ için: $P_B = K_B \cdot X_B = 845 \cdot 0.045 = 38.025$ torr

$P_T = P_A + P_B = 20.055 + 38.025 = 58.08$ torr

ÇALIŞMA SORUSU: Klormetanin bir karışım içinde değişik mol kesirlerindeki buhar basınçlarının 25 oC'deki değerleri aşağıda verilmiştir.

$X=0.005$ ise $P = 205$ Torr

$X=0.009$ ise $P = 363$ Torr

$X=0.019$ ise $P = 756$ Torr

$X=0.024$ ise $P = 946$ Torr

Henry Yasası sabitini (K) bulunuz?

1.Yol : $P=K.X$ ifadesini değişik mol kesirleri için uygulayıp ortalama değer alabilirsiniz.

2.Yol : P ile X arasında çizilecek olan grafiğin eğimi K'yı verir.

ÇALIŞMA SORUSU

O_2

N_2

273 K'de, su içinde çözünmüş olan Oksijen (O_2) in mol kesrinin, su içinde çözünmüş olan Azot (N_2) un mol kesrine oranını (X_{O_2}/X_{N_2}) hesaplayınız?

$$K(O_2) = 2,50 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

$$K(N_2) = 5,29 \times 10^{-4} \text{ atm}$$

Havanın molce %21'i Oksijen ve %79'u azottur.
Hava ideal gaz olarak kabul edilebilir.

ÇALIŞMA SORUSU

Sulu (A) amonyak (B) çözeltisinin $X_B = 0.03$ değeri için 25 °C'deki toplam buhar basıncı 60 mm Hg'dır. Bu sıcaklıkta saf suyun buhar basıncı 19 mm Hg olduğuna göre;

(a) Amonyak ve suyun kısmi basınçlarını hesaplayınız?

(b) Amonyakın mol kesri 0.045 olursa çözeltinin toplam buhar basıncını hesaplayınız? (Çözeltiyi ideal seyreltik çözelti olarak kabul ediniz)

ÇALIŞMA SORUSU

100 mol su içinde 2 mol NH_3 içeren bir sulu çözeltinin 20 C'deki toplam buhar basıncının 50 mm Hg ve saf suyun bu sıcaklıktaki buhar basıncının ise 17 mm Hg olduğu bilinmektedir.

a) Çözeltiyi ideal seyreltik çözelti olarak kabul ederek su ve NH_3 'ın kısmi buhar basınçlarını bulunuz.

b) $X(\text{NH}_3) = 0,05$ olan ideal seyreltik çözeltinin toplam buhar basıncını hesaplayınız

KOLLİGATİF (BİRİKMEYE BAĞLI) ÖZELLİKLER

Saf bir çözücü içinde çözünen madde olduğu zaman

- *buhar basıncında azalma
- *kaynama noktasında yükselme (kny)
- *donma noktasında alçalma (dna)
- *osmotik basınç oluşumu (ob)

meydana gelir.

$(kny, dna, ob) = f(\text{çözünen tanecik sayısı})$

$(kny, dna, ob) \propto f(\text{çözünen tanecik cinsi})$

KABULLER: kny için

- *çözünen uçucu değildir
- *çözünen madde buhar fazına katkıda bulunmaz

dna için

- *çözeltinin donması ile oluşan saf katının çözücü içinde çözünmediği kabul edilecektir.

KOLLİGATİF ÖZELLİKLERİN ORTAK YANLARI

Kolligatif özelliklerin tamamının oluşmasının sebebi, çözünen madde varlığında sıvı çözücünün kimyasal potansiyelinde meydana gelen azalmadan kaynaklanır.

$$\mu_A = \mu_A^* + R.T. \ln X_A$$

$X_A=1$ ise (saf çözücü) $\mu_A = \mu_A^*$ (En yüksek değer)

$X_A=0.9$ ise $\mu_A = \mu_A^* + R.T. \ln(0.9) = \mu_A^* - 0.105.R.T$

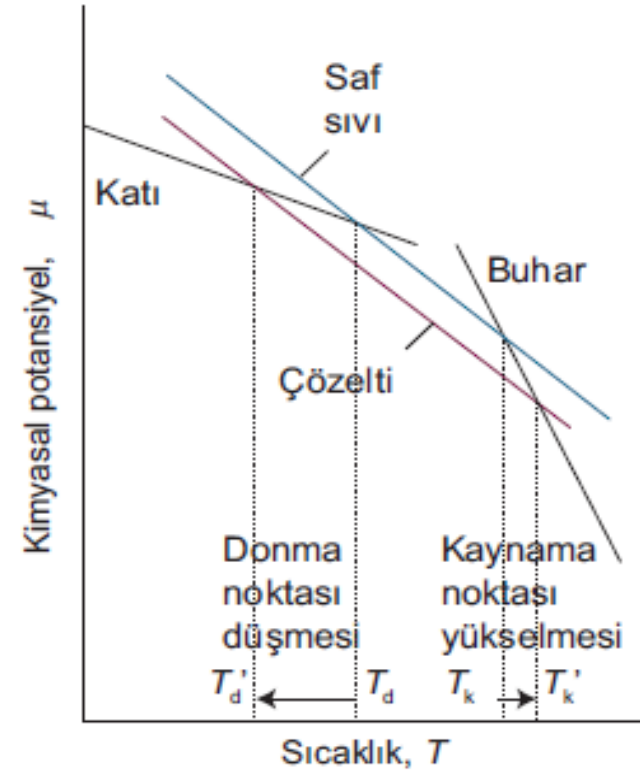
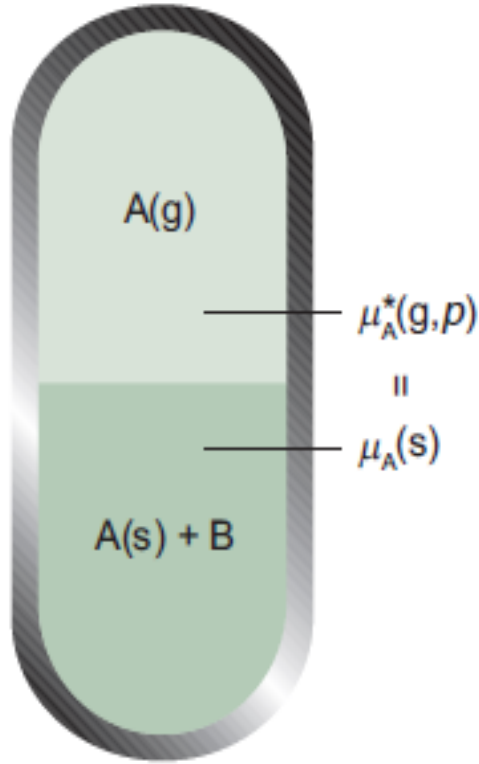
$X_A=0.1$ ise $\mu_A = \mu_A^* + R.T. \ln(0.1) = \mu_A^* - 2.302.R.T$

HATIRLAYALIM: Gibbs – Duhem eşitliğine göre; karışımdaki bir bileşenin kimyasal potansiyeli, diğer bileşenin kimyasal potansiyelinden bağımsız olarak değişemez.

$n_A.d\mu_A + n_B.d\mu_B = 0$ olduğundan

$$d\mu_B = - \frac{n_A}{n_B}.d\mu_A$$

KAYNAMA NOKTASI YÜKSELMESİ (kny)



Şekil 5.22 Kaynama noktası yükselmesi bulunurken karışımındaki A ile saf buhardaki A arasındaki heterojen denge. Burada A çözücü, B uçucu olmayan çözünenidir.

Şekil 5.20 Ortamda çözünen varken çözücünün kimyasal potansiyeli. Sıvının kimyasal potansiyelindeki azalmanın yol açtığı donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesinden daha büyüktür. Çünkü, doğruların kesişme noktalarında yaptıkları açılar farklıdır.

Kaynama sırasındaki heterojen denge; 1 atm
çözeltildeki çözücü ile çözücü buharı arasındadır.

A=Çözücü

B=Çözünen(buhar basıncına katkısı yok)

Dengenin kurulduğu sıcaklıkta

$$\mu_A^*(g) = \mu_A(s)$$

$$\mu_A^*(g) = \mu_A(s)^* + R.T. \ln X_A$$

$\Delta_{\text{vap}}G$ =Saf çözücünün buharlaşma gibbs enerjisi

X_B =Çözünen maddenin mol kesri

$$X_A + X_B = 1 \text{ ise; } X_B = 1 - X_A \text{ veya } X_A = 1 - X_B$$

$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(s) + R.T. \ln X_A$$

$$\ln X_A = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(s)}{R.T}$$

$$\ln(1-X_B) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(s)}{R.T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}G}{R.T}$$

$$G=H-TS \text{ idi.} \quad \Delta_{\text{vap}}G = \Delta_{\text{vap}}H - T. \Delta_{\text{vap}}S$$

$$\ln(1-X_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}}G}{R.T} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H - T. \Delta_{\text{vap}}S}{R.T}$$

$$\ln(1-X_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}$$

$X_B=0$ ise (yani saf çözücü için)

$$T=T^*$$

$X_B=X_B$ ise (yani çözelti için)

$$T=T$$

$$\ln(1-X_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}$$

$$\ln(1) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T^*} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}$$

2 ifadeyi birbirinden çıkarırsak;

$$\ln(1-X_B) - \ln(1) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R} - \left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T^*} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R} \right)$$

$$\ln(1-X_B) - \ln(1) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T} - \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T^*} + \frac{\Delta_{\text{vap}}S}{R}$$

$$\ln(1-X_B) - \ln(1) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T^*}$$

$$\ln(1-X_B) - \ln(1) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T} - \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R.T^*}$$

$$\ln(1) = 0 ; \quad \ln(1-X_B) < 0 ; \quad \Delta_{\text{vap}}H > 0 ; \quad R > 0$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} < 0 \quad \text{olmalı ki bu durumu sağlayan şart}$$

$T > T^*$ ile mümkündür.

Yani çözeltinin kaynama noktası sıcaklığı, çözeltiyi oluşturan saf çözücünün kaynama noktası sıcaklığından büyüktür.

Çözünen madde çok çok küçük ise;

$$\ln(1-X_B) = -X_B \text{ (yaklaşık olarak)}$$

$$-X_B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$X_B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) = \frac{T - T^*}{T \cdot T^*} = \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

$$X_B = \frac{\Delta_{\text{vap}}H}{R} \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

$$X_B \cdot R \cdot T^{*2} = \Delta_{\text{vap}}H \cdot \Delta T$$

$$\Delta T = X_B \cdot R \cdot T^{*2} / \Delta_{\text{vap}}H$$

$$R \cdot T^{*2} / \Delta_{\text{vap}}H = K_b \text{ (kaynama noktası yükselmesi sabiti)}$$

$$\Delta T = X_B \cdot K_b$$

$$\Delta T = X_B \cdot K_b$$

K_b = Kaynama noktası yükselmesi sabiti, çözücü ile ilgili bir terim taşımaz.

Aşırı seyreltik çözeltilerde X_B yerine b (molalite) yazılabilir.

$$\Delta T = b \cdot K_b$$

HATIRLAMA: b = molalite: 1 kg çözücü içinde çözünen maddenin mol sayısı

$$b = n_B / n_A \cdot M_A \cdot 1000 \quad (A \text{ çözücü, } B \text{ çözünen})$$

Benzen için	$K_b = 2.53$
Fenol için	$K_b = 3.04$
Su için	$K_b = 0.52$

ÖRNEK: 13,63 g etilalkolün ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 540 mL su içerisinde 23 °C de çözündürülmesi ile elde edilen çözeltinin kaynama noktasını bulunuz? $K_b = 0,52 \text{ Kkgmol}^{-1}$
Suyun normal kaynama sıcaklığı 100 °C dir.
Verilen sıcaklıkta suyun yoğunluğu $\rho_{\text{su}} = 1.1 \text{ g/mL}$
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 46 \text{ g/mol}$

ÇÖZÜM: $\Delta T = b \cdot K_b$

$$b = n(\text{etil alkol}) / m(\text{su, kg})$$

$$n(\text{etil alkol}) = 13.63 / 46 = 0.296 \text{ mol}$$

$$m(\text{su}) = 540 \text{ mL} * 1.1 \text{ g/mL} / 1000 = 0.594 \text{ kg}$$

$$b = 0.296 / 0.594 = 0.498$$

$$\Delta T = b \cdot K_b = 0.498 * 0.52 = 0.25896$$

$$T_{\text{çözelti}} = 100 + 0.25896 = 100.25896 \text{ °C}$$

ÇALIŞMA SORUSU

CCl_4 ün 660 mL hacmi içerisine 172,5 g Br_2 un ilave edilmesi ile hazırlanan çözeltinin

a) kaynama noktasında meydana gelen değişimi

b) CCl_4 ün buhar basıncında meydana gelen değişimi bulunuz?

Not : CCl_4 ün saf haldeki kaynama sıcaklığı $76,8\text{ }^\circ\text{C}$

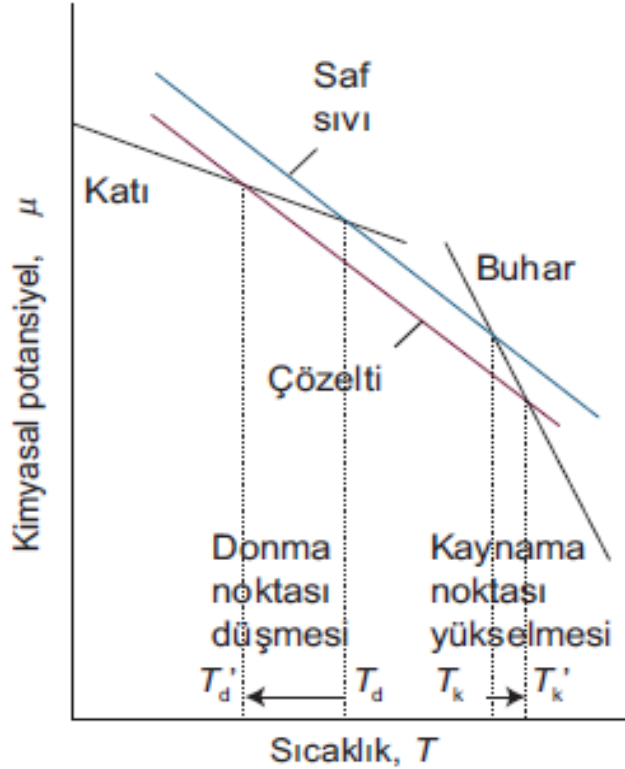
Yoğunluğu : $1,3\text{ g mL}^{-1}$

Saf halde buhar basıncı : 94 mmHg

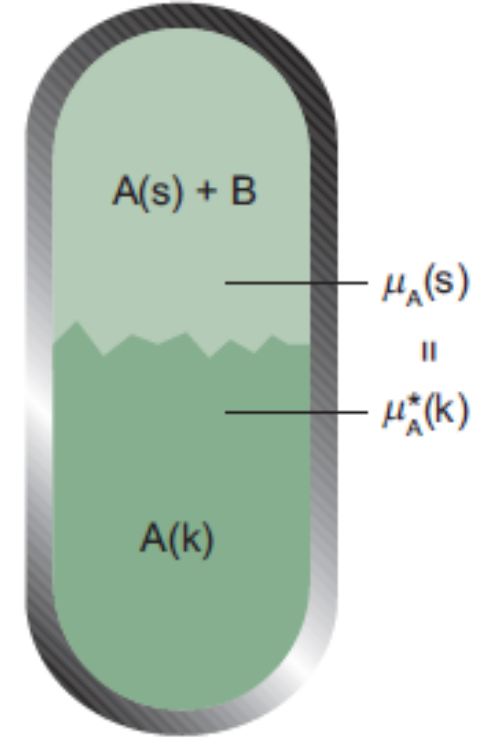
Br : 80 g/mol

$K_b = 5,02\text{ K kg mol}^{-1}$

DONMA NOKTASI ALÇALMASI (dna)



Şekil 5.20 Ortamda çözünen varken çözücünün kimyasal potansiyeli. Sıvının kimyasal potansiyelindeki azalmanın yol açtığı donma noktası düşmesi, kaynama noktası yükselmesinden daha büyüktür. Çünkü, doğruların kesişme noktalarında yaptıkları açılar farklıdır.



Şekil 5.23 Donma noktası düşmesi hesaplanmasında söz konusu heterojen denge, karşımdaki A ile saf katı-haldeki A arasındadır ve burada A çözücüyü B ise, katı çözücünde çözünmediği varsayılan çözünen maddeyi ifade eder.

$$\mu_A^*(k) = \mu_A(s)$$

$$\mu_A^*(k) = \mu_A(s)^* + R.T. \ln X_A$$

$$\ln X_A = \frac{\mu_A^*(k) - \mu_A^*(s)}{R.T}$$

$$\ln(1 - X_B) = \frac{-\Delta_{\text{fus}}G}{R.T}$$

$$\ln(1 - X_B) = \frac{-\Delta_{\text{fus}}H}{R.T} + \frac{T.\Delta_{\text{fus}}S}{RT}$$

$$\ln(1) = \frac{-\Delta_{\text{fus}}H}{R.T^*} + \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R}$$

$$\ln(1-X_B) - \ln(1) = \frac{-\Delta_{\text{fus}}H}{R.T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R} - \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R.T^*} - \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R}$$

$$\ln(1-X_B) - \ln(1) = \frac{-\Delta_{\text{fus}}H}{R.T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R} - \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R.T^*} - \frac{\Delta_{\text{fus}}S}{R}$$

$$\ln(1-X_B) = \frac{-\Delta_{\text{fus}}H}{R.T} + \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R.T^*} = \frac{-\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left(\frac{1}{R.T} - \frac{1}{R.T^*} \right)$$

$$\ln(1-X_B) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H}{R} \left(\frac{1}{R.T^*} - \frac{1}{R.T} \right)$$

$$\ln(1-X_B) < 0 ; \quad \Delta_{\text{fus}}H > 0 ; \quad R > 0$$

$\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} < 0$ olmalı ki bu durumu sağlayan şart

$T^* > T$ ile mümkündür.

Yani çözeltinin donma noktası sıcaklığı, çözeltiyi oluşturan saf çözücünün donma noktası sıcaklığından küçüktür.

Çözünen madde çok çok küçük ise;

$\ln(1-X_B) = -X_B$ (yaklaşık olarak)

$$-X_B = \frac{\Delta f_{usH}}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right)$$

$$X_B = \frac{\Delta f_{usH}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

$$\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right) = \frac{T^* - T}{T \cdot T^*} = \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

$$X_B = \frac{\Delta f_{usH}}{R} \frac{\Delta T}{T^{*2}}$$

$$X_B \cdot R \cdot T^{*2} = \Delta f_{usH} \cdot \Delta T$$

$$R \cdot T^{*2} / \Delta f_{usH} = K_d \text{ (donma noktası alçalması sabiti)}$$

$$\Delta T = X_B \cdot K_d$$

Benzen için $K_d = 5.12$

Fenol için $K_d = 7.27$

Su için $K_d = 1.86$

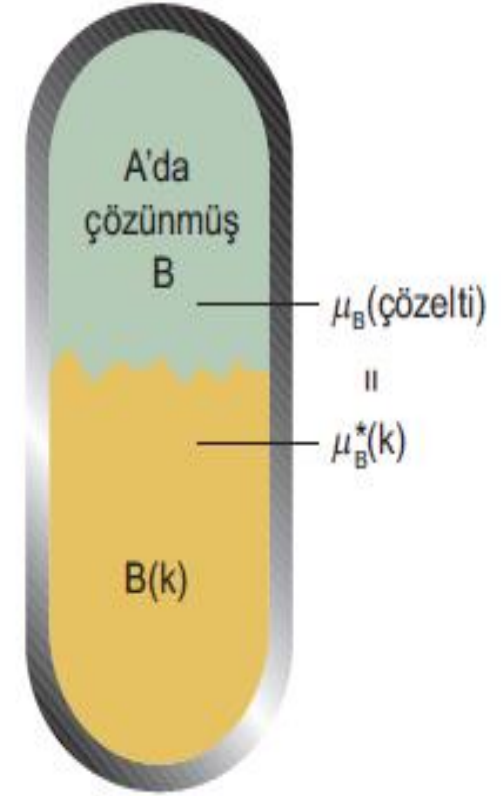
ÇÖZÜNÜRLÜK

Katı bir madde ile çözücü temas edince, çözelti doygunluğa ulaşıncaya kadar çözünme devam eder. Denge **çözünmüş** **çözünen** ile **çözünmemiş** **çözünen** arasındadır.

$\mu_B^*(k)$ = Doygun bir çözeltide saf katı çözünenin kimyasal potansiyeli

$\mu_B(s)$ = Çözeltideki çözünenin kimyasal potansiyeli

$$\mu_B^*(k) = \mu_B(s)$$



Şekil 5.24 Çözünürlük hesaplanırken söz konusu denge karışımındaki B ile saf katı B arasındaki heterojen dengedir.

$$\mu_B^*(k) = \mu_B(s)$$

$$\mu_B(s) = \mu_B^*(s) + R.T. \ln X_B$$

$$\mu_B^*(k) = \mu_B^*(s) + R.T. \ln X_B$$

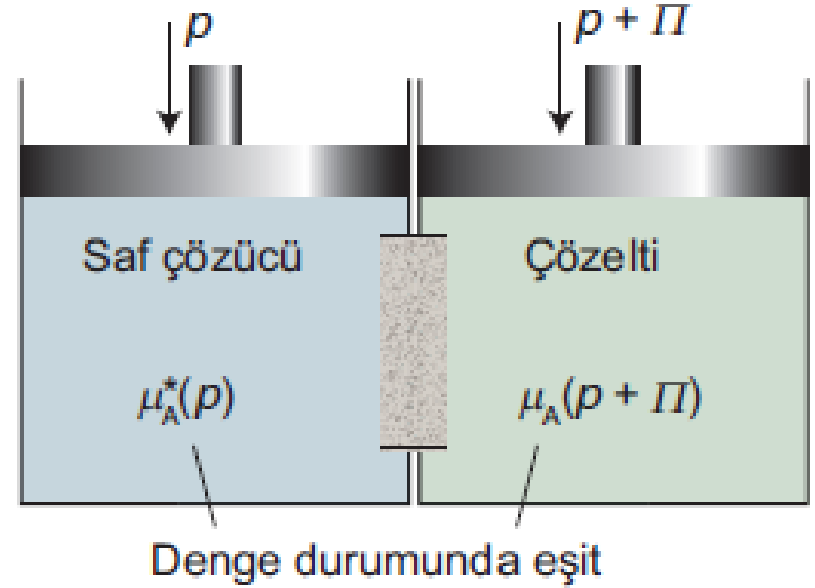
$$\ln X_B = \frac{\mu_B^*(k) - \mu_B^*(s)}{R.T}$$

$$\ln(X_B) = \frac{-\Delta_{\text{fus}}G}{R.T}$$

OSMOZ (Osmotik basınç)

Osmoz olayı: Çözücü moleküllerini geçiren fakat çözünen moleküllerini geçirmeyen yarı geçirgen membrandan saf çözücünün çözelti tarafına kendiliğinden geçmesi olayıdır.

Osmotik basınç(π) : Çözücü moleküllerinin çözeltiye net akışını durdurmak için çözeltiye uygulanması gereken basınçtır.



Şekil 5.26 Osmotik basıncı (Π) hesaplamada söz konusu olan denge, yarı geçirgen membranın ayırdığı bölmelerden birinde bulunan p basıncındaki çözücü A ile diğer bölmedeki $p + \Pi$ basıncına sahip çözeltideki çözücü A arasında kurulur.

$$\mu_A^*(P) = \mu_A(X_A, P + \pi)$$

$$\mu_A(X_A, P + \pi) = \mu_A^*(P + \pi) + R.T.\ln X_A$$

$$R.T.\ln X_A = \mu_A(X_A, P + \pi) - \mu_A^*(P + \pi)$$

$$- R.T.\ln X_A = \mu_A^*(P + \pi) - \mu_A(X_A, P + \pi)$$

$$\mu_A^*(P + \pi) = \mu_A^*(P) + \int_P^{P+\pi} V_m dP$$

$$\int_P^{P+\pi} V_m dP = \mu_A^*(P + \pi) - \mu_A^*(P)$$

$$- R.T. \ln X_A = \int_P^{P+\pi} V_m dP$$

$$\ln X_A = \ln(1 - X_B) = -X_B \quad \text{olduğundan;}$$

$$-R.T.(-X_B) = V_m.(P + \pi - P)$$

$$R.T.X_B = \pi$$

$$V_m.n_A = V$$

$$\pi = (n_B/V).R.T \quad \text{ise ;} \quad \pi = [B].R.T$$

ÖRNEK: 13,63 g etilalkolün (C_2H_5OH) 540 mL su içerisinde 23 oC de çözündürülmesi ile elde edilen çözeltinin osmotik basıncını?

$C_2H_5OH = 46 \text{ g/mol}$

ÇÖZÜM: $\pi = [B].R.T$

$[B] = n(\text{etil alkol}) / L(\text{su})$

$n(\text{etil alkol}) = 13.63 / 46 = 0.296 \text{ mol}$

$[B] = 0.296 / 0.54 = 0.548 \text{ mol/L}$

$\pi = [B].R.T = 0.548 * 0.082 * 296 = 13.3 \text{ atm}$

ÇALIŞMA SORUSU

3,47 mg PCl_3 ün $23\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 750 mL etilalkol çözeltisi içerisinde çözündürülmesi ile oluşan çözeltinin osmotik basıncını hesaplayınız?

P : 31 g/mol

Cl: 35 g/mol

R= 0,082 Latm/molK

ÖZET (SON 2 DERS İÇİN)

Saf bir çözücü içinde çözünen madde olduğu zaman, saf çözücüye göre, çözeltideki çözücünün

kimyasal potansiyelinde azalma, $\mu_A = \mu_A^(s) + R.T. \ln X_A$

buhar basıncında azalma, $P_A = P_A^ \cdot X_A$ (Raoult Yasası)

*kaynama noktasında yükselme (kny) $\Delta T = b \cdot K_b$

*donma noktasında alçalma (dna) $\Delta T = X_B \cdot K_d$

*osmotik basınç oluşumu (ob)

meydana gelir.

(kny, dna, ob) = f(çözünen tanecik sayısı)

(kny, dna, ob) $\neq$ f(çözünen tanecik cinsi)

Raoult ve Henry Yasalarının Geçerliliklerinin İncelenmesi

ÖRNEK: Propanon (Aseton, A) ve Triklormetan (Kloroform, C) den oluşan bir karışımdaki her bileşenin 35 oC'de ölçülen buhar basınçları aşağıdaki gibidir.

Karışımda çözünen bileşenin (çok çok fazla olması durumunda) Raoult Yasasına, aynı bileşenin eser miktarda olması durumunda ise Henry Yasası na uyduğunu gösteriniz.

Aseton

;

Kloroform

$K_A = 170 \text{ Torr}$

;

$K_C = 160 \text{ Torr}$

$P_A^* = ??? \text{ Torr}$

;

$P_C^* = ??? \text{ Torr}$

XC	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
PC (Torr)	0	35	82	142	219	273
PA (Torr)	347	270	185	102	37	0
XA	1	0.8	0.6	0.4	0.2	0

Kloroform, eğer Raoult yasasına uysa idi $P_C = P_C^* \cdot X_C$

$X_C = 0.2$ için ; $P_C = 273 \cdot 0.2 = 54.6$ olurdu. Tabloda 35

$X_C = 0.4$ için ; $P_C = 273 \cdot 0.4 = 109.2$ olurdu. Tabloda 82

$X_C = 0.6$ için ; $P_C = 273 \cdot 0.6 = 163.8$ olurdu. Tabloda 142

$X_C = 0.8$ için ; $P_C = 273 \cdot 0.8 = 218.4$ olurdu. Tabloda 219

X_C değeri 1'e yaklaşıırken tablo değeri ile Raoult yasası değeri yakınlaşır.

Aseton, eğer Raoult yasasına uysa idi $P_A = P_A^* \cdot X_A$

$X_A = 0.2$ için ; $P_C = 347 \cdot 0.2 = 69.4$ olurdu. Tabloda 37

$X_A = 0.4$ için ; $P_C = 347 \cdot 0.4 = 138.8$ olurdu. Tabloda 102

$X_A = 0.6$ için ; $P_C = 347 \cdot 0.6 = 208.2$ olurdu. Tabloda 185

$X_A = 0.8$ için ; $P_C = 347 \cdot 0.8 = 277.6$ olurdu. Tabloda 270

X_A değeri 1'e yaklaşıırken tablo değeri ile Raoult yasası değeri yakınlaşır.

X_C	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
P_C (Torr)	0	54.6	109.2	163.8	218.4	273
X_A	1	0.80	0.60	0.40	0.20	0
P_A (Torr)	347	277.6	208.2	138.8	69.4	0

Kloroform, eğer Henry yasasına uysa idi $PC=KC.XC$

$XC=0.2$ için ; $PC=160*0.2 = 32$ olurdu. Tabloda 35

$XC=0.4$ için ; $PC=160*0.4 = 64$ olurdu. Tabloda 82

$XC=0.6$ için ; $PC=160*0.6 = 96$ olurdu. Tabloda 142

$XC=0.8$ için ; $PC=160*0.8 = 128$ olurdu. Tabloda 219

XC değeri 1'e yaklaşıırken tablo değeri ile Henry yasası değeri uzaklaşır.

Aseton, eğer Henry yasasına uysa idi $PA=KA.XA$

$XA=0.2$ için ; $PA=170*0.2 = 34$ olurdu. Tabloda 37

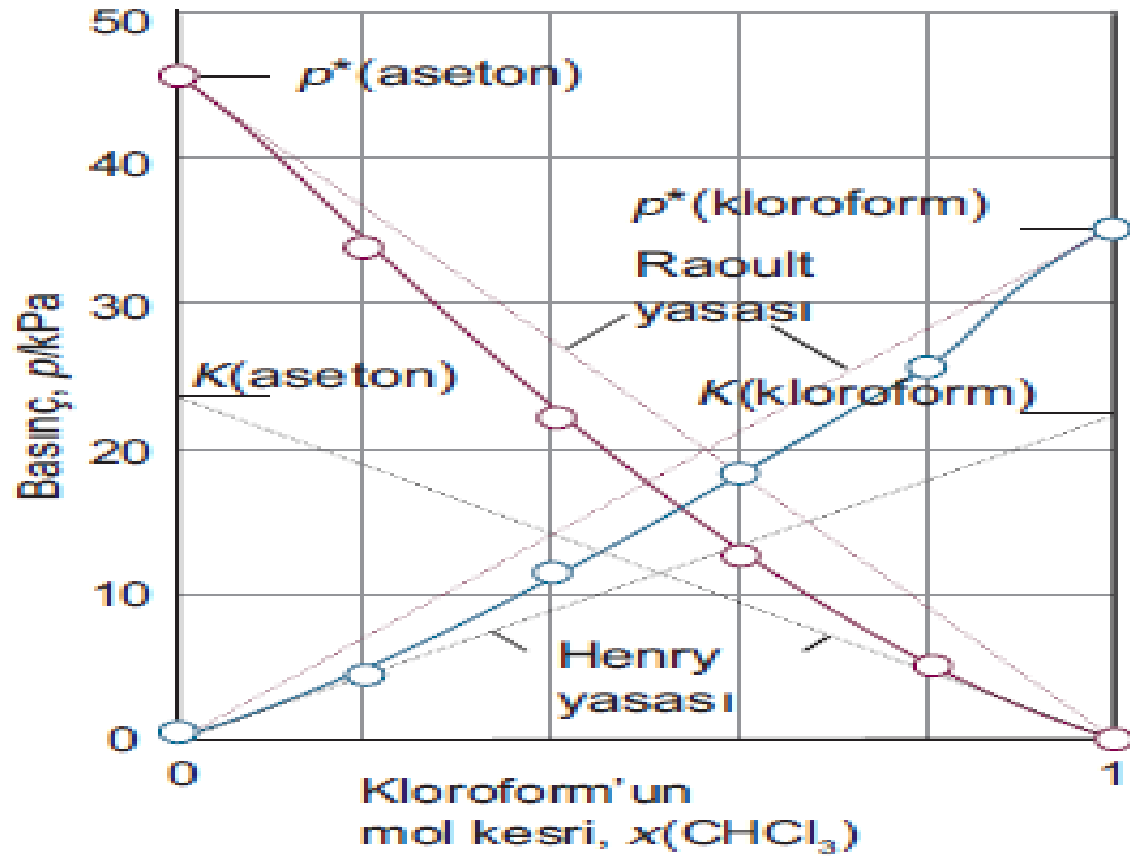
$XA=0.4$ için ; $PA=170*0.4 = 68$ olurdu. Tabloda 102

$XA=0.6$ için ; $PA=170*0.6 = 102$ olurdu. Tabloda 185

$XA=0.8$ için ; $PA=170*0.8 = 136$ olurdu. Tabloda 270

XA değeri 1'e yaklaşıırken tablo değeri ile Henry yasası değeri uzaklaşır.

XC	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
PC (Torr)	0	54.6	109.2	163.8	218.4	273
XA	1	0.80	0.60	0.40	0.20	0
PA (Torr)	347	277.6	208.2	138.8	69.4	0



Şekil 5.16 Kloroform (triklormetan) ve aseton (propanon)'un bir karışımında deneysel kısmî buhar basınçları (veriler Örnek 5.3'den alınmıştır). K 'nın değerleri Örnekte açıklandığı gibi, seyreltik çözeltideki buhar basıncının ekstrapolasyonundan bulunmuştur.

İdeal çözeltiden (Raoult Yasasından) sapmalar

İdeal seyreltik çözeltiden (Henry Yasasından) sapmalar

ÇÖZÜCÜ AKTİVİTESİ :

$$P_A = P_A^* \cdot X_A \quad (\text{Raoult Yasası}) \quad (X_A=1'de \text{ ulaşılır})$$

$$\mu_A = \mu_A^*(s) + R.T. \ln\left(\frac{P_A}{P_A^*}\right)$$

$$\mu_A = \mu_A^*(s) + R.T. \ln X_A$$

Eğer Raoult Yasasına uymuyor ise; X_A yerini a_A 'ya bırakır

$$\mu_A = \mu_A^*(s) + R.T. \ln a_A$$

$a_A = A$ 'nın aktivitesi $= A$ 'nın etkin mol kesri

$$a_A = P_A/P_A^* \text{ olur.}$$

NOT: $a_A = P_A/P_A^*$ ve $X_A = P_A/P_A^*$ dır. Sanki aynı imiş gibi görünürler. P_A değerleri Raoult yasasından sapmalardan dolayı farklı olacağından a_A ve X_A aynı değerde değildir.

ÖRNEK: 100 oC de 0.5 M KNO₃(aq) çözeltisinin buhar basıncı 749.7 torr olduğuna göre; aynı sıcaklıkta suyun aktivitesi nedir?

$$a_A = P_A / P_A^* = 749.7 / 760 = 0.9864$$

Aktivite katsayısı (γ_A)

a_A ile X_A arasındaki ilişki aktivite katsayısı (γ_A) ile verilir.

$$a_A = \gamma_A * X_A$$

$$\mu_A = \mu_A^*(s) + R.T. \ln(a_A)$$

$$\mu_A = \mu_A^*(s) + R.T. \ln(\gamma_A * X_A)$$

$$\mu_A = \mu_A^*(s) + R.T. \ln(\gamma_A) + R.T. \ln(X_A)$$

ÇÖZÜNEN AKTİVİTESİ

$$P_B = K_B \cdot X_B \quad (\text{Henry Yasası}) \quad (X_B=0 \text{ 'da ulaşılır})$$

a) İDEAL SEYRELTİK ÇÖZELTİ

$$P_B = K_B \cdot X_B \quad (\text{Henry Yasası})$$

$$\mu_B = \mu_B^*(s) + R.T. \ln\left(\frac{P_B}{P_{B^*}}\right)$$

$$\mu_B = \mu_B^*(s) + R.T. \ln\left(\frac{K_B \cdot X_B}{P_{B^*}}\right)$$

$$\mu_B = \mu_B^*(s) + R.T. \ln\left(\frac{K_B}{P_{B^*}}\right) + R.T. \ln X_B$$

$$\mu_B^*(s) + R.T. \ln\left(\frac{K_B}{P_{B^*}}\right) = \mu_{B^+} \quad (\text{Yeni kimyasal potansiyel})$$

$$\mu_B = \mu_{B^+} + R.T. \ln X_B$$

b) GERÇEK SEYRELTİK ÇÖZELTİ

İdeal seyreltik çözelti için $\mu_B = \mu_B^\circ + R.T. \ln X_B$
(Henry yasasına uyar)

Gerçek seyreltik çözelti için $\mu_B = \mu_B^\circ + R.T. \ln a_B$
(Henry yasasına uymaz)

a_B = Aktivite (Tüm sapmaları içinde barındırır)

$$a_B = \gamma_B \cdot X_B$$

γ_B = Aktivite katsayısı (ideallikten sapmaları bünyesinde toplar)

ÖRNEK:

Kloroform(C) ile aseton (A) arasındaki karışım için mol kesirleri ve basınç değerleri aşağıdaki tabloda verilmiştir.

a)Kloroformun aşırı olduğu hal için

b)Asetonun aşırı olduğu hal için

kloroformun aktivitesini ve aktivite katsayısını hesaplayınız?

KC=22 kPA ; PC*=39.1 kPA

PC (kPA)	0	4.7	11	18.9	29.2	39.1
PA(kPA)	46.3	36	24.7	13.6	4.9	0
XC	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0

a)Kloroform (C) aşırı olduğuna göre, (kloroform çözücü olup Raoult Yasasına uymalı)

$$a_C = P_C / P_C^* \quad ; \quad \gamma_C = a_C / X_C$$

$X_C = 0.2$ için $a_C = 4.7 / 39.1 = 0.12$; $\gamma_C = 0.12 / 0.20 = 0.6$

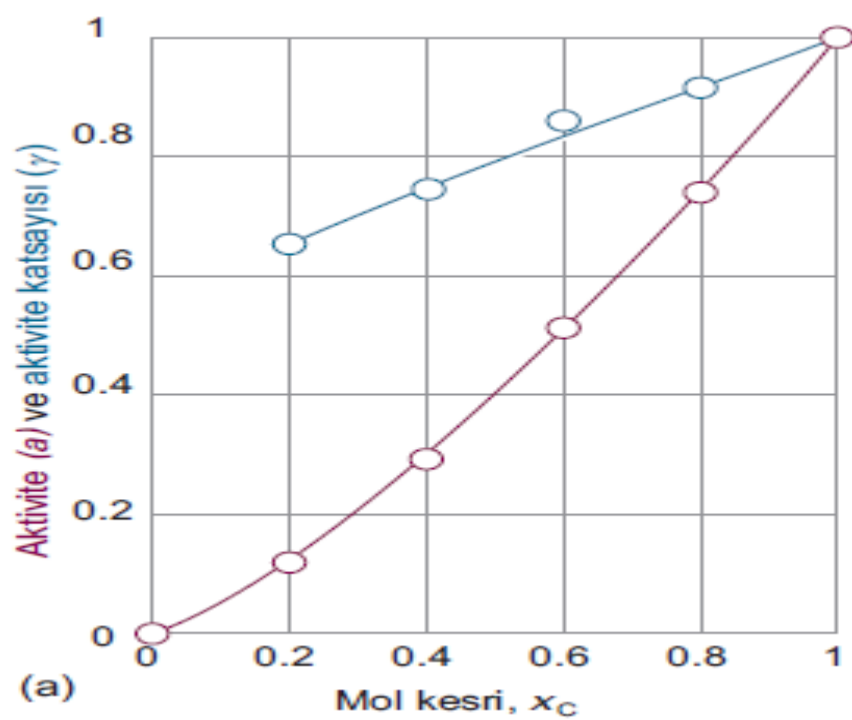
X_C	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.0
a_C	0	0.12 (4.7/39.1)	0.28 (11/39.1)	0.49 (18.9/39.1)	0.75 (29.2/39.1)	1 (39.1/39.1)
γ_C	-	0.6 (0.12/0.20)	0.7 (0.18/0.40)	0.82 (0.49/0.60)	0.94 (0.75/0.80)	1.0 (1/1)

b)Asetonun (A) aşırı olduğuna göre, (kloroform çözünen olur, dolayısıyla Henry Yasasına uymalı)

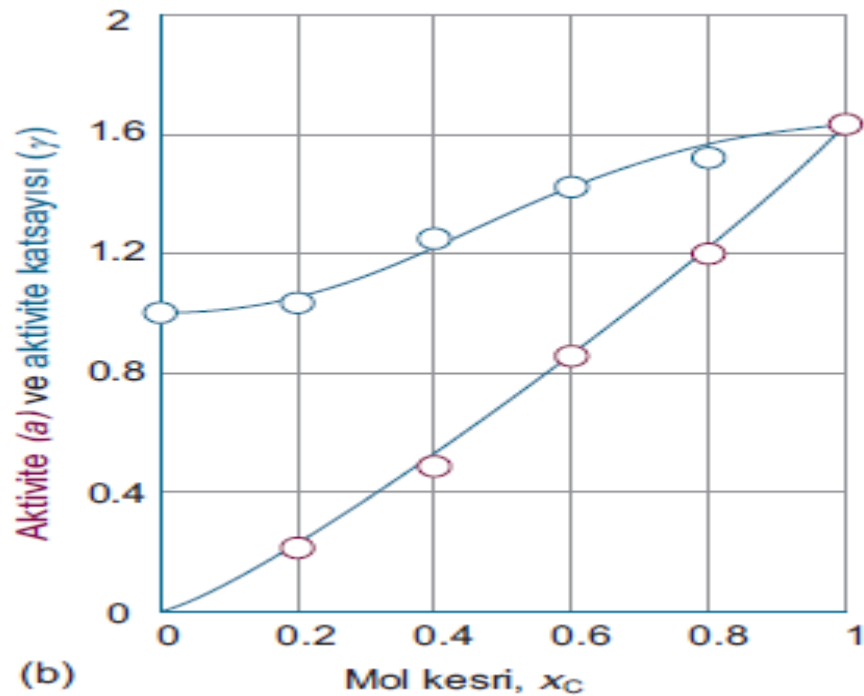
$$a_C = P_C / K_C \quad K_C = 22 \text{ kPA} \quad ; \quad \gamma_C = a_C / X_C$$

$$\underline{X_C = 0.2 \text{ için}} \quad a_C = 4.7 / 22 = 0.21 \quad ; \quad \gamma_C = 0.21 / 0.20 = 1.05$$

X _C	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.0
a _C	0	0.21 (4.7/22)	0.5 (11/22)	0.86 (18.9/22)	1.33 (29.2/22)	1.78 (39.1/22)
γ _C	1	1.05 (0.21/0.20)	1.25 (0.5/0.4)	1.43 (0.86/0.6)	1.66 (1.33/0.8)	1.78 (1.78/1)



Şekil 5.58 (a) Raoult yasası ve (b) Henry yasasına göre kloroformun (triklorometan) aktivite ve aktivite katsayısının bileşim ile değişimi.



ÇALIŞMA SORUSU :

Derişimi (konsantrasyonu) 2 mol/kg olan sulu KCl çözeltisinin 298 K'deki doymuş buhar basıncı 2970 Pa ve suyun aynı sıcaklıktaki doymuş buhar basıncı 3170 Pa olduğuna göre; suyun aktivite ve aktivite katsayısını bulunuz?

NOT

KCl=Uçucu değildir.

$S_u=A$ $KCl=B$ ile gösterebilirsiniz.

FAZ DİYAGRAMLARI

Karışımların ısıtılınca ve/veya soğutulunca bileşimlerinin ve fazlarının ne şekilde değiştiğini,
uğradıkları fiziksel değişimleri,
2 maddenin karışıp karışmayacağı,
değişik şartlarda denge olayının kurulup kurulamayacağını,
sistem dengeye varmadan önce basıncın, sıcaklığın ve bileşimin belirli değerlere ayarlanmasının gerekli olup olmadığı,
petrol endüstrisinde ayırma işlemlerinde
yarı iletkenlerde, seramiklerde, çeliklerde, alaşımlarda,
besinlerin ve kozmetik ürünlerin formülasyonunda
faz diyagramlarından faydalanılır.

Faz: Hem kimyasal bileşim ve hemde fiziksel yönden tamamen uniform olan homojen maddeler topluluğu. P ile gösterilir. Katı, sıvı, gaz, beyaz fosfor, siyah fosfor vs.

Bir gaz, gaz karışımları, bir kristal, tamamen karışan 2 sıvı tek faz oluştururlar.

Serbestlik derecesi: (F) Bir sistemi tanımlayabilmek için bağımsız olarak değiştirilebilen şiddet özelliğindeki değişken sayısıdır.

Komponenet (C) = Sistem içinde bulunan bileşen sayısı

$$F=C-P+2 \quad (2= \text{Basınç , Sıcaklık})$$

Tek bileşenli sistemlerde(yani $C=1$, örneğin sadece su)

$F=C-P+2$ ise ; $F=1-P+2 = 3-P$ olur. O halde;

$P=3$ ise (yani katı, sıvı ve gaz fazları bir arada bulunuyor ise)

$F=0$ olur (yani bu duruma kesinlikle belirli bir basınç ve kesinlikle belirli bir sıcaklık değeri ile ulaşılır)

Bir **nokta** ile temsil edilir.

$P=2$ ise (yani katı/sıvı; sıvı/gaz ; katı/gaz fazları bir arada bulunuyor ise) **$F=1$** olur (yani bu durumda basınç ve sıcaklıktan herhangi birini rahatça (serbestçe) değiştirebiliriz.

Eğer basıncı değiştirirsek sıcaklık ona uygun bir değerde olmalıdır, eğer sıcaklığı rahatça değiştirirsek basınç ona uygun bir değerde olmalıdır.

Bir **eğri** ile temsil edilir.

$P=1$ ise (yani katı; sıvı; gaz fazlarından herhangi biri) $F=2$ olur (yani bu durumda basınç ve sıcaklıktan her ikisini de belirli bir alan içinde rahatça (serbestçe) değiştirebiliriz.

Bir alan ile temsil edilir.

İKİ BİLEŞENLİ SİSTEMLER

$F=C-P+2$ $C=2$ ise; $F=4-P$ olur.

Sıcaklık sabit tutulursa ; $F=3-P$

Basınç sabit tutulursa $F=3-P$

Hem sıcaklık ve hem de basınç sabit tutulursa;

$F=2-P$ olur ki bu durumda

$T=\text{sabit}$ için $P-X$ çizilir.

$P=\text{sabit}$ için $T-X$ çizilir.

SIVI VE BUHARIN BİLEŞİMİ

İkili (A + B) bir karışımın ;

Sıvı fazında A bileşeni için: $P_A = P_A^* \cdot X_A$ (Raoult Yasası)

Sıvı fazında B bileşeni için: $P_B = P_B^* \cdot X_B$

$X_A + X_B = 1$ $P_T = P_A + P_B$ (Her ikisi de uçucudur)

P_A^* = A'nın saf haldeki buhar basıncı ; X_A = A'nın sıvı fazdaki mol kesri

P_B^* = B'nin saf haldeki buhar basıncı ; X_B = B'nin sıvı fazdaki mol kesri

P_A = A'nın karışım haldeki buhar basıncı ; P_B = B'nin karışım haldeki b.b.

Buhar fazında A bileşeni için: $P_A = P_T^* \cdot Y_A$ (Dalton Yasası)

Buhar fazında B bileşeni için: $P_B = P_T^* \cdot Y_B$

$Y_A + Y_B = 1$

P_A^* = A'nın saf haldeki buhar basıncı ; Y_A = A'nın buhar fazdaki mol kesri

P_B^* = B'nin saf haldeki buhar basıncı ; Y_B = B'nin buhar fazdaki mol kesri

P_T = Toplam buhar basıncı = $P_A + P_B$

P_A = A'nın kısmi buhar basıncı ;

P_B = B'nin kısmi buhar basıncı

Sıvı faz için

$$P_A = P_A^* \cdot X_A$$

$$P_B = P_B^* \cdot X_B$$

$$X_A + X_B = 1$$

$$P_T = P_A + P_B$$

$$P_T = P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot X_B$$

$$P_T = P_A^* \cdot X_A + P_B^* (1 - X_A)$$

$$P_T = P_B^* + X_A (P_A^* - P_B^*)$$

(Toplam basınç ile Sıvı bileşimi arasındaki ilişkidir)

Buhar faz için

$$P_A = P_T \cdot Y_A$$

$$P_B = P_T \cdot Y_B$$

$$Y_A + Y_B = 1$$

$$Y_A = \frac{P_A}{P_T} = \frac{P_A}{P_A + P_B}$$

$$Y_A = \frac{P_A^* \cdot X_A}{P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot X_B}$$

$$Y_A = \frac{P_A^* \cdot X_A}{P_A^* \cdot X_A + P_B^* \cdot (1 - X_A)}$$

$$Y_A = \frac{P_A^* \cdot X_A}{P_B^* + X_A (P_A^* - P_B^*)}$$

(Buhar bileşimi ile sıvı bileşimi arasındaki ilişki)

$$Y_B = 1 - Y_A$$

PT-YA arasındaki ilişki

$$P_T = P_B^* + X_A(P_A^* - P_B^*)$$

$$Y_A = \frac{P_A^* \cdot X_A}{P_B^* + X_A(P_A^* - P_B^*)}$$

$$P_T = \frac{P_A^* \cdot P_B^*}{P_A^* + (P_B^* - P_A^*) \cdot y_A}$$

A+B gibi iki bileşenli sistem için;

A: daha uçucu

B: daha az uçucu olsun.

Dolayısıyla ($P_A^* > P_B^*$)

A'nın kaynama sıcaklığı: T_A

B'nin kaynama sıcaklığı: T_B

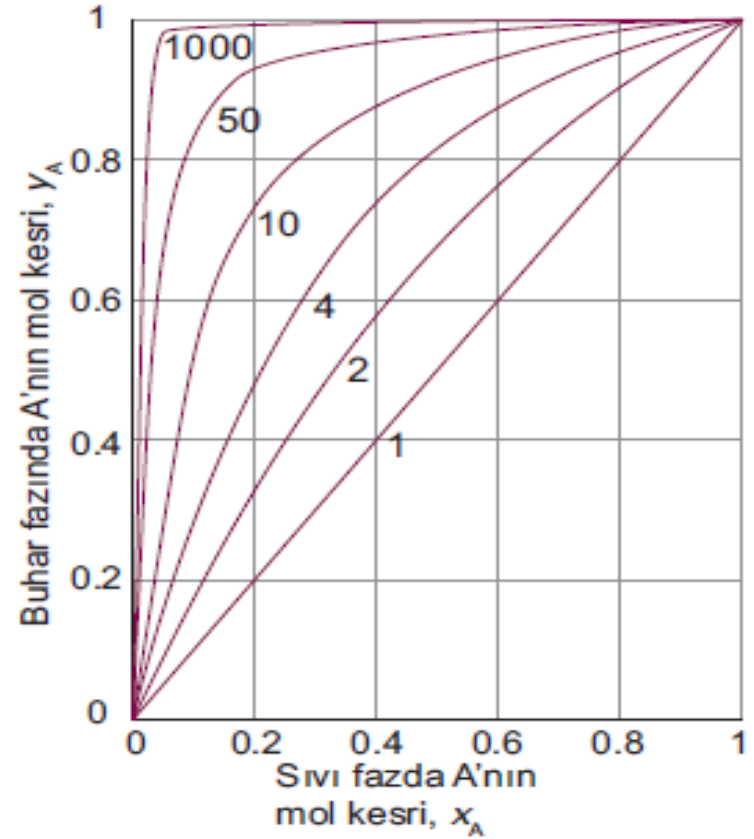
$T_A < T_B$ dir. Dolayısıyla;

$Y_A > X_A$ olur.

Örnek: (Benzen + Toluen) karışımı

$P_{\text{benzen}}^* = 95.1$; $T_{\text{benzen}} = 80.1$ oC

$P_{\text{toluen}}^* = 28.4$; $T_{\text{toluen}} = 110.6$ oC



Şekil 5.30 A'nın B'den daha uçucu olduğu, ikili ideal bir çözeltinin, buhar fazındaki A'nın mol kesrinin, A'nın sıvı fazdaki mol kesri ile değişimi. P_A^* değerleri, farklı P_A^*/P_B^* oranları için Eşitlik 5.44 kullanılarak hesaplanmıştır (P_A^*/P_B^* oranları eğrilerin altında verilmiştir). Her durumda, buhardaki A oranı sıvıdakinden yüksektir.

T=sabit tutularak **P-mol kesri** diyagramını inceleyelim.

a noktası ile b noktası birbiri ile dengededir.

$P_A^* > P_B^*$ dır. Dolayısıyla A bileşeni B' bileşenine göre **daha uçucudur**.

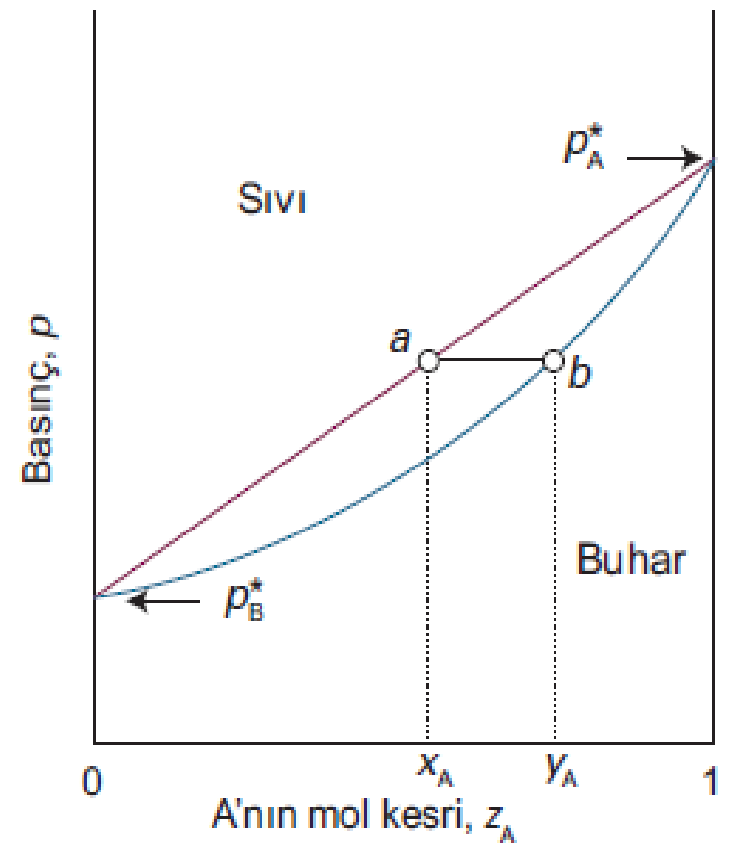
ab doğrusuna «**bağlantı doğrusu**» denir.

P_A^* a P_B^* lineer doğrusunun üst kısmında sıvı faz bulunur. Bu lineer doğruya **doygun sıvı doğrusu** denir.

P_A^* b P_B^* eğrisinin alt kısmında buhar faz bulunur. Bu eğriye **doygun buhar eğrisi** denir.

Lineer doğru ile eğri arasındaki bölgede hem sıvı faz hem de buhar faz bir arada bulunur. Bağlantı doğrusu denge yi gösterir.

a'nın alt kısmında x_A sıvı faz bileşimini, b'nin alt kısmında bulunan y_A ise buhar faz bileşimini gösterir.



Şekil 5.32 İdeal bir çözeltinin toplam buhar basıncının, sistemin tamamındaki A'nın mol kesrine göre değişimi. İki çizgi arasındaki bir noktada sıvı ve buhar fazları birlikte bulunur; bu bölgenin dışında sadece tek bir faz vardır. A'nın mol kesri metin içerisinde belirtildiği gibi z_A ile gösterilmiştir.

ao noktasında ikili karışım tek fazlıdır ve sıvıdır. Basıncı yavaş yavaş aşağıya doğru düşürdüğümüzü kabul edelim.

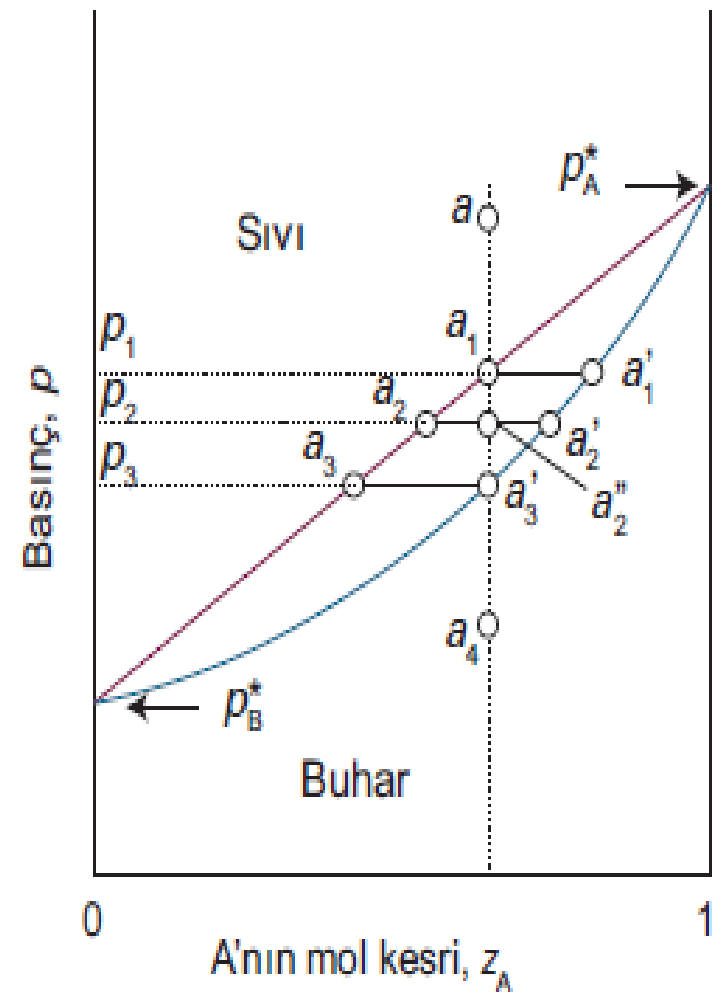
O halde ao noktası a_1' e yaklaşır.

a_1 noktası artık P_1' de doymun sıvı noktasında olup tam buharlaşmanın başladığı yerdir. Buhar oluşur ve oluşan buharın bileşimi a_1' olur.

a_1 - a_1' arasında çizilen yatay doğru bağlantı doğrusu olup sıvı faz ile buhar faz arasındaki dengeyi gösterir. Artık burada hem sıvı hem de buhar faz vardır. Sıvı a_1 , buhar ise a_1' dür.

A'nın sıvıdaki bileşimi a_1 den dik inerek A'nın buhar faz bileşimi a_1' den dik inilerek okunabilir.

DİKKAT: $y_A > x_A$ dır.



Şekil 5.33 Metin içinde açıklanan basınç-bileşim diyagramının noktaları. A'dan geçen dikey çizgiye *izoplet* denir ve bu çizgi boyunca sistemin toplam bileşimi sabittir.

Basıncı daha da düşürüp P2 ye ulaşırsak a2 ile a2' arasında sıvı-buhar dengesi oluşur.

A'nın sıvıdaki bileşimi a2 den dik inerek

A'nın buhar faz bileşimi a2' den dik inilerek okunabilir.

a1-a1' de $Y_A > X_A$

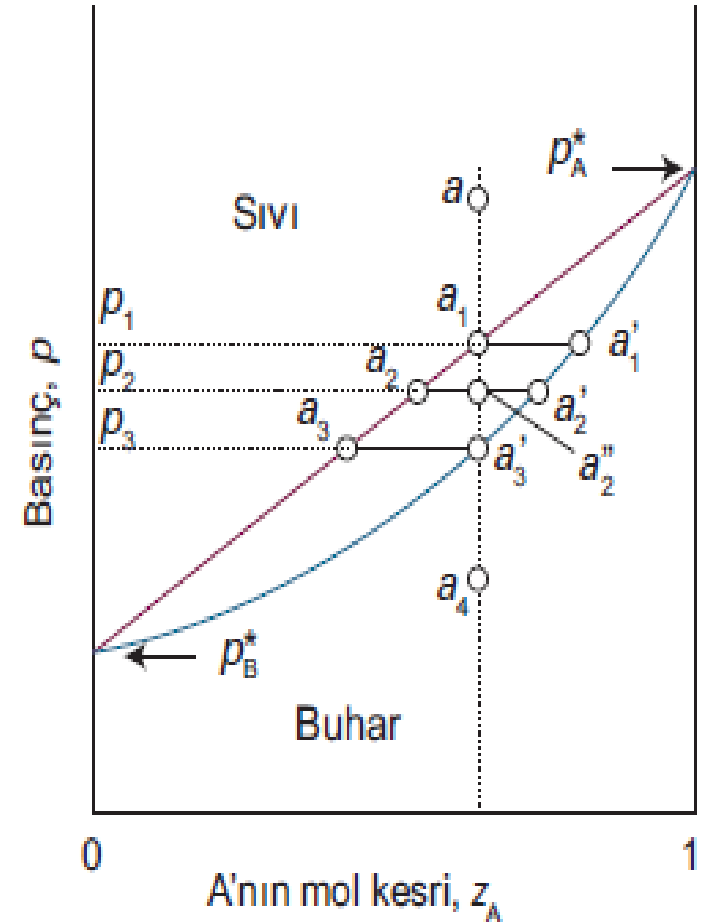
a1 deki $X_A < a2$ deki X_A

a1' deki $Y_A < a2'$ deki Y_A

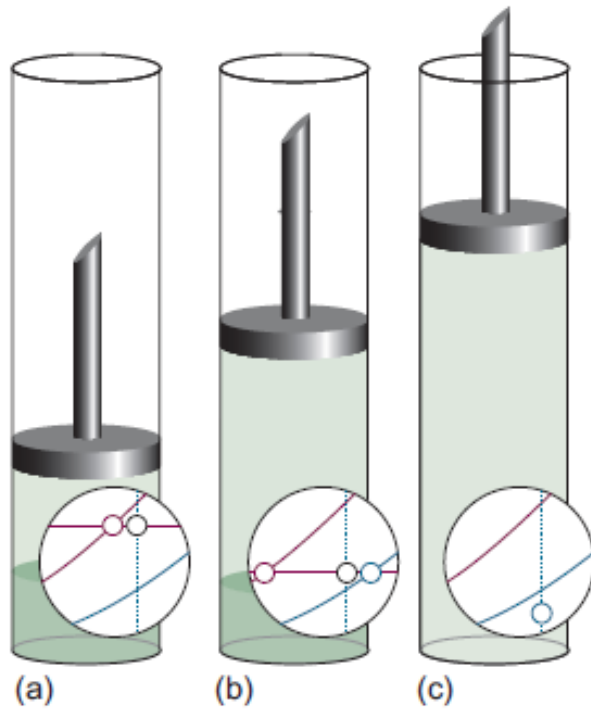
a1 noktasında sıvı faz zengin(çok), buhar faz ise fakir(az)dir. a2 noktasında artık sıvı faz miktarı azalmış buhar faz miktarı artmıştır.

a3 noktasına P3 basıncında ulaşılır. Burada doymun buhar fazı vardır. Sıvı kalmamış gibidir. Çok olan buhar faz artık zengin faz, sıvı ise fakir faz olmuştur. Çok olan buharın bileşimi a3' den inilen dik ile, çok çok az olan sıvının bileşimi ise a3 ten inilen dik ile okunabilir.

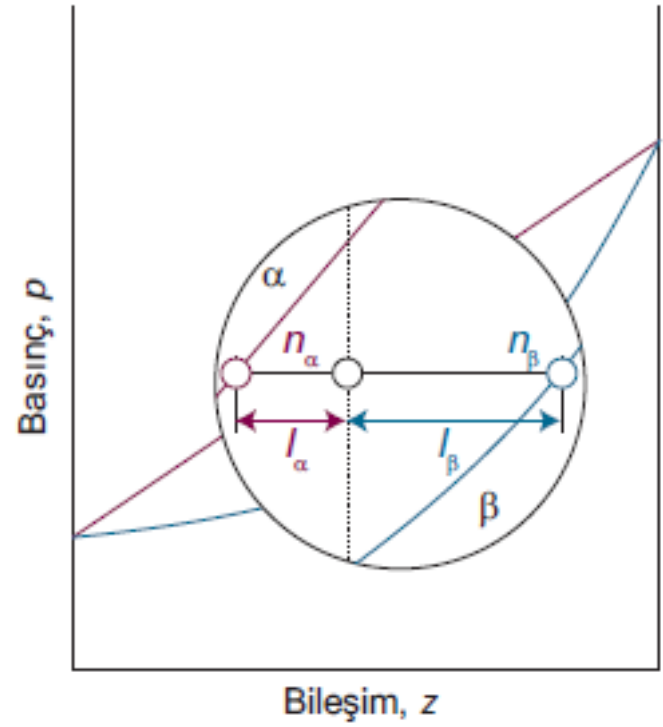
Basıncı daha da düşürölüp a4 noktasına ulaşılsa artık bu alanda sıvı yoktur tamamen tek faz olan buhar faz vardır.



Şekil 5.33 Metin içinde açıklanan basınç-bileşim diyagramının noktaları. A'dan geçen dikey çizgiye *izoplet* denir ve bu çizgi boyunca sistemin toplam bileşimi sabittir.



Şekil 5.34 (a) Bir kap içindeki sıvı, buharı ile dengededir. Faz diyagramının burada verilen kısmı, iki fazın bileşimlerini ve onların oranlarını (kaldıraç kuralı ile) göstermektedir. (b) Piston geri çekilmek suretiyle basınç değiştirildiği zaman, fazların bileşimleri, faz diyagramındaki bağlantı çizgisi ile belirlenir. (c) Piston sıvının tamamı buharlaşacak ve sadece buhar fazı kalacak şekilde çekildiği zaman, piston çekilirken basınç düşer ve faz diyagramı üzerindeki nokta tek fazlı bölgeye kayar.



Şekil 5.35 Kaldıraç kuralı. l_α ve l_β uzunlukları dengede bulunan α (sıvı faz) ve β (buhar fazı)'daki madde miktarlarının oranlarını bulmak için kullanılır. Kaldıraç kuralı adı, bir kaldıraçın iki ucundaki kütlelerin bir eksenenden uzaklıklarıyla ilgili bağıntıya ($m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$) benzer bir bağıntı (denge içinde mevcut) olması sebebiyle, uygun görülmüştür.

$P=\text{sabit}$ tutularak $T\text{-mol kesri}$ diyagramını inceleyelim.

$P_A^* > P_B^*$ dır. Dolayısıyla A bileşeni B bileşenine göre daha uçucudur.

Koyu kırmızı eğri buhar bileşimini gösterir. Doygun buhar eğrisi adını alır.

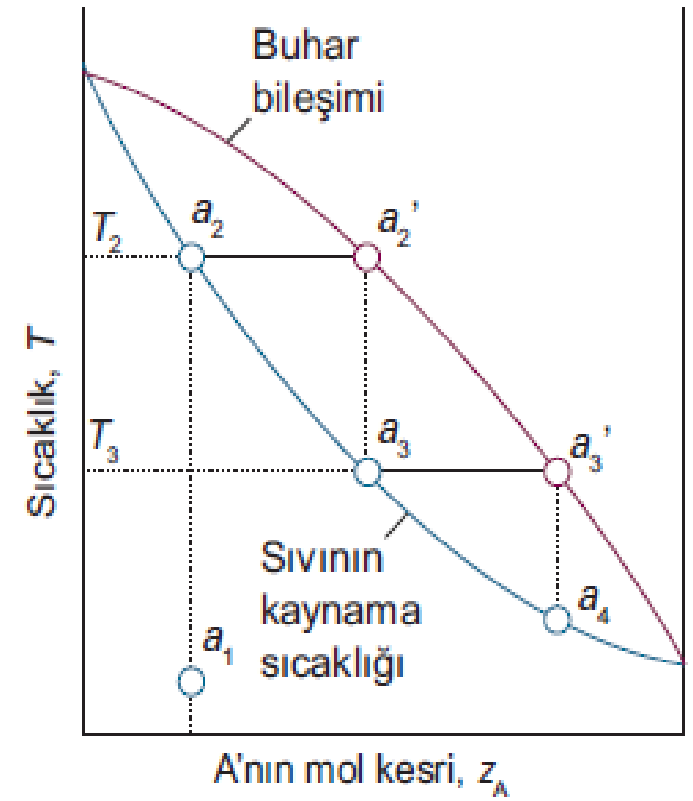
Açık mavi eğri ise sıvı bileşimini gösterir. Doygun sıvı eğrisi adını alır.

Doygun buhar eğrisinin üstü tamamen buhar, Doygun sıvı eğrisinin altı tamamen sıvıdır.

Doygun buhar eğrisi ile doymuş sıvı eğrisi arasındaki alanda sıvı-buhar dengesi vardır.

a_1 ile gösterilen sıvıyı ısıtarak sıcaklığını artıralım. Sıcaklık T_2 ye ulaşıncaya **ilk buhar damlası** oluşur ve sıvı-buhar dengesi meydana gelir.

a_2 - a_2' bağlantı doğrusu görülür. Oluşan buhar bileşimi a_2' den inilen dik ile, sıvı bileşimi ise a_1 den inilen dik ile bulunur.



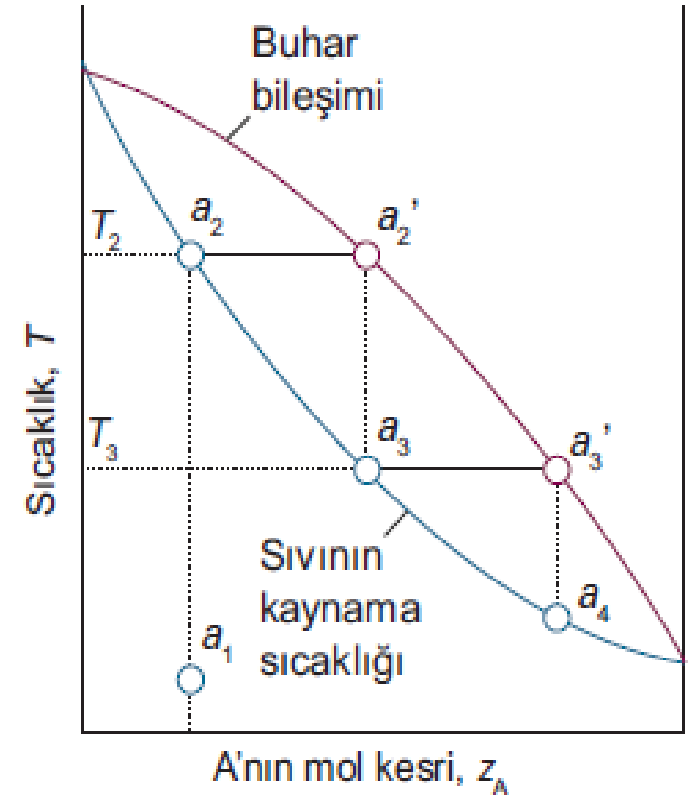
Şekil 5.36 A bileşeni B bileşeninden daha uçucu olan ideal bir karışım için sıcaklık-bileşim diyagramı. Başlangıç bileşimi a_1 olan bir sıvı karışım arka arkaya kaynatılır ve her seferinde oluşan buhar yoğunlaştırılırsa saf A bileşeni elde edilir. Bu ayırma tekniği, ayrımsal damıtma olarak adlandırılır.

a_2' den buharın sıcaklığını düşürerek (bu noktadaki buharı soğutarak) T_3 sıcaklığına ulaşırız. T_3 de bir miktar sıvı oluşumu gözlenir.

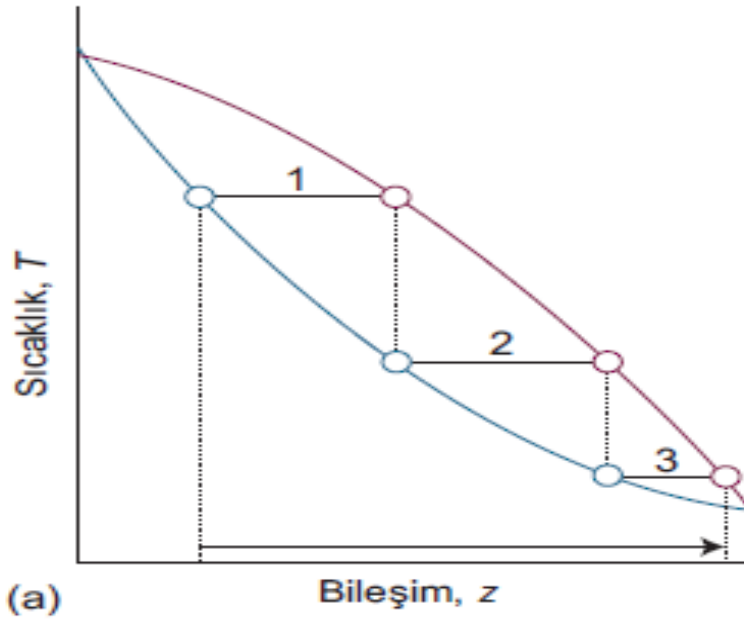
T_3 sıcaklığında a_3 ile a_3' arasında çizilen bağlantı doğrusu oluşan sıvı ile buhar arasındaki dengeyi gösterir.

Oluşan sıvı bileşimi ise a_3 den inilen dik ile buhar bileşimi a_3' den inilen dik ile okunabilir.

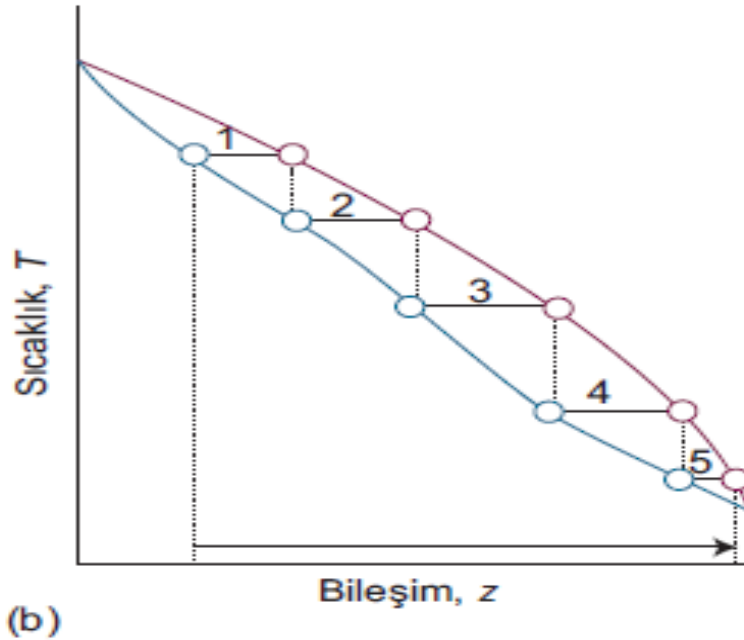
Dikkat edilirse sıvıyı önce buharlaştırıp daha sonra oluşan bu buharı soğutarak yeni bir buhar faz oluşturdukça (yani sürekli ısıtma ve soğutma işlemleri yaparak) buhar faz içindeki daha uçucu olan A bileşeninin kesrini (yani bulunma yüzdesini) giderek artırıyoruz.



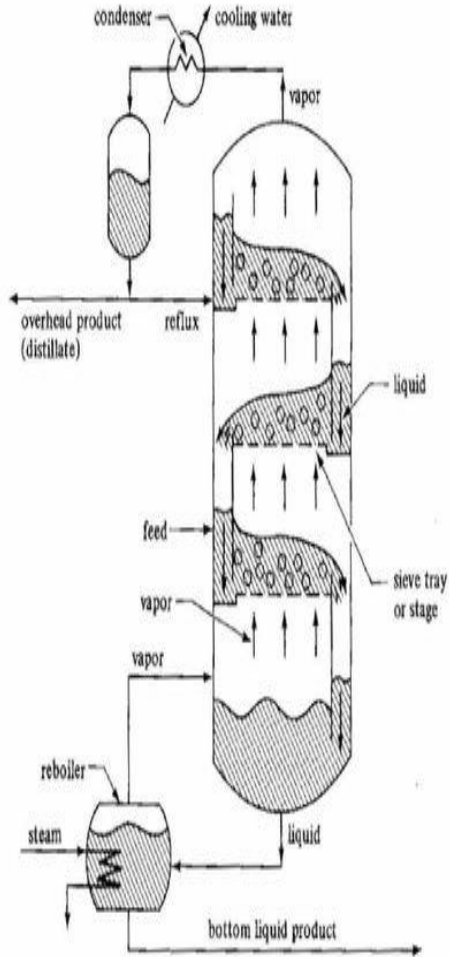
Şekil 5.36 A bileşeni B bileşeninden daha uçucu olan ideal bir karışım için sıcaklık-bileşim diyagramı. Başlangıç bileşimi a_1 olan bir sıvı karışım arka arkaya kaynatılır ve her seferinde oluşan buhar yoğunlaştırulursa saf A bileşeni elde edilir. Bu ayırma tekniği, ayrımsal damıtma olarak adlandırılır.



Şekil 5.37 Teorik tabaka sayısı, bir karışımındaki iki bileşenin belli bir ölçüde ayrılmasını sağlamak için gerekli olan basamak sayısıdır. Yukarıdaki sistemlerden (a)'da 3, (b)'de 5 teorik tabaka görülmektedir.



Rektifikasyon

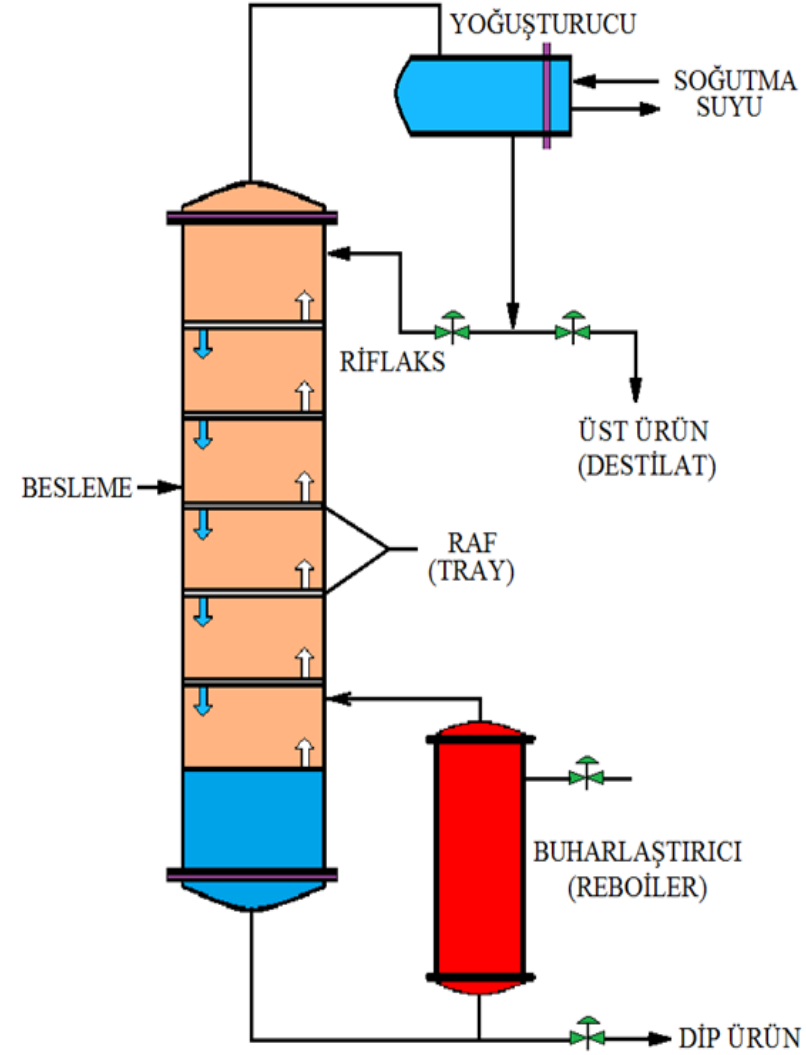


Bir rektifikasyon cihazı: buharlaştırıcı, rektifikasyon kolonu ve yoğuşturucudan meydana gelmektedir.

Sıvı fazın bir kısmı riflaks olarak geri gönderilir.

Sıvı faz kolon içerisinde aşağıya doğru inerken buhar fazı yukarı doğru hareket eder.

Amaç karışımı düşük derecede kaynayan bileşimce zengin hale getirmektir.



DESTİLAYON SİSTEMİ

AZEOTROP OLUŞUMU

Pek çok sıvı ideal duruma benzeyen faz diyagramlarına sahiptir. Bazı faz diyagramlarında sapmalar olur. Sapmalar maksimum ve minimum olabilir.

a1 noktasında sıvıyı yavaş yavaş ısıtalım.
a2 noktasında kaynama başlar ve ilk buhar oluşur.
Sıvı bileşimi a2 den, buhar bileşimi a2' den (aşağı dik inilerek) okunur.

a2' deki A mol kesri, a2 deki A mol kesrinden büyüktür.
Buhar uzaklaştırılır ve başka bir yerde yoğunlaştırılırsa a3 bileşimine ulaşır.

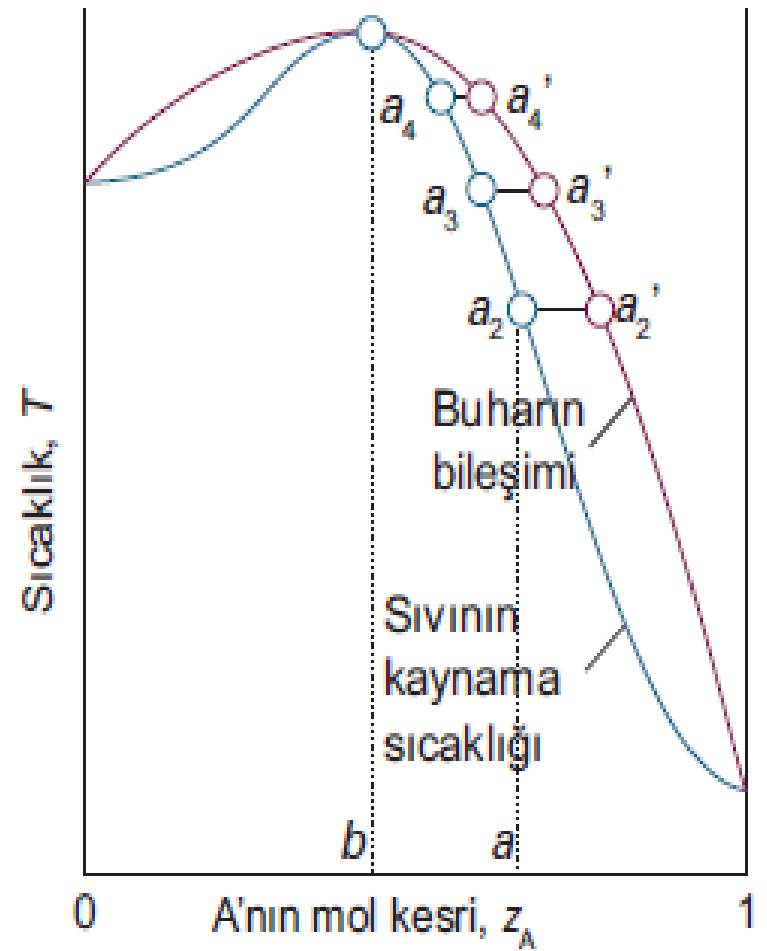
a3 ile dengede olan buhar a3' dür. Buhar yine uzaklaştırılırken kaynayan sıvı bileşimi a4 ve dengesi a4' olur.

DIKKAT: a2-a2' den a4-a4' ne gidilirken bağlantı doğrusu giderek **kısalmaktadır**.

Böyle devam edilirse b noktasında artık **buhar bileşimi=sıvı bileşimi**

Artık bu noktadan sonra sıvı kaynatılıp buhar faz elde edilse bile sıvı ve buharın bileşimi aynı olur ve ayırım yapılamaz. Bu noktaya **maksimum azeotrop nokta** denir.

(HCl/Su) %80 Su içerir ve 108.6 oC de kaynar.



Şekil 5.38 Yüksek kaynama noktalı bir azeotrop. Bileşimi a olan bir sıvı karışımı ardışık damıtıldığında, geride kalan sıvının bileşimi b'ye kadar değişir; bundan sonra sabit kalır.

a1 noktasında sıvıyı yavaş yavaş ısıtalım.

a2 noktasında kaynama başlar ve ilk buhar oluşur.

Sıvı bileşimi a2 den, buhar bileşimi a2' den (aşağı dik inilerek) okunur.

a2' deki A mol kesri, a2 deki A mol kesrinden büyüktür.

Buhar uzaklaştırılır ve başka bir yerde yoğunlaştırılırsa a3 bileşimine ulaşır.

a3 ile dengede olan buhar a3' dür. Buhar yine uzaklaştırılırken kaynayan sıvı bileşimi a4 ve dengesi a4' olur.

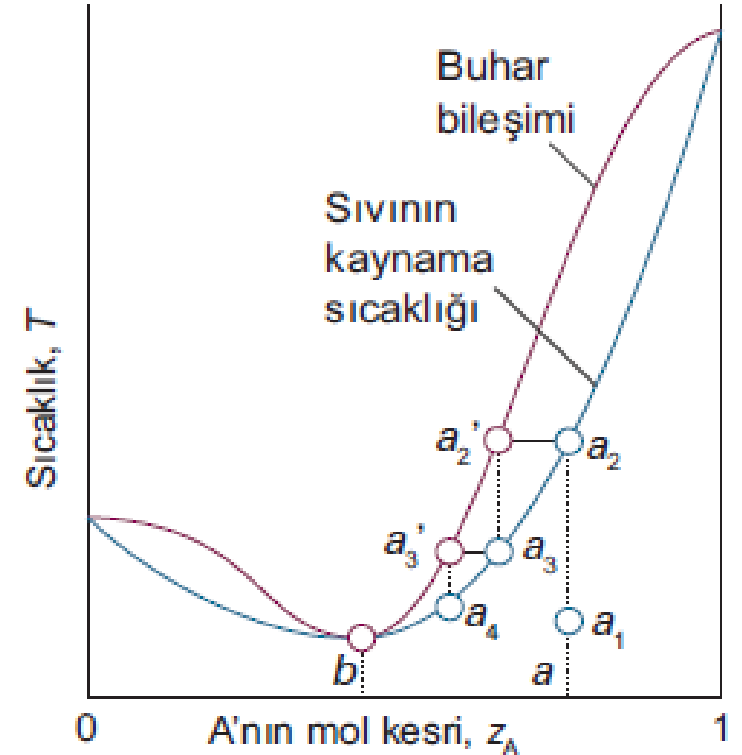
DİKKAT: a2-a2' den a3-a3' ne gidilirken bağlantı doğrusu giderek **kısalmaktadır**.

Böyle devam edilirse b noktasında artık

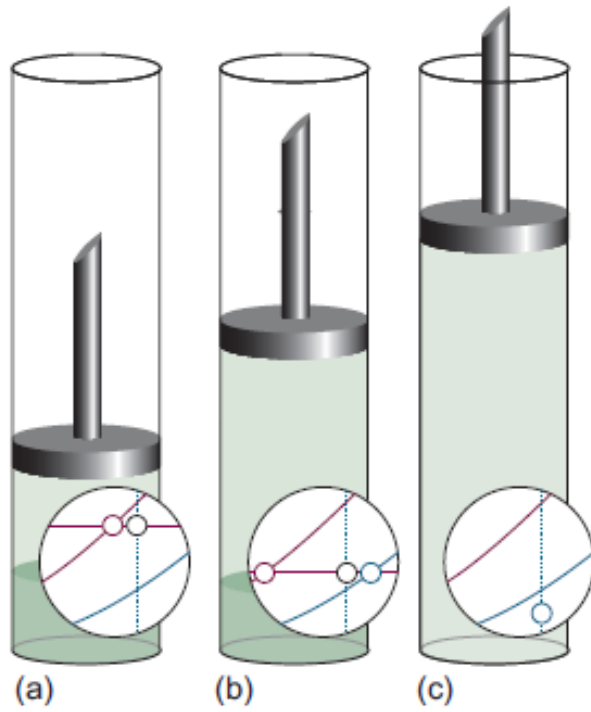
buhar bileşimi=sıvı bileşimi

Artık bu noktadan sonra sıvı kaynatılıp buhar faz elde edilse bile sıvı ve buharın bileşimi aynı olur ve ayırım yapılamaz. Bu noktaya **minimum azeotrop nokta** denir.

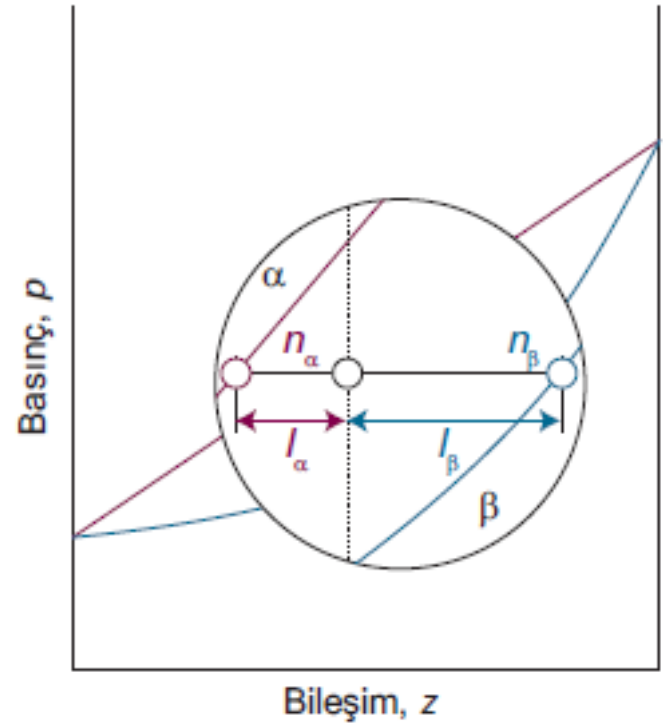
(Etil alkol/Su) , %4 su içerir. 78 oC de kaynar.



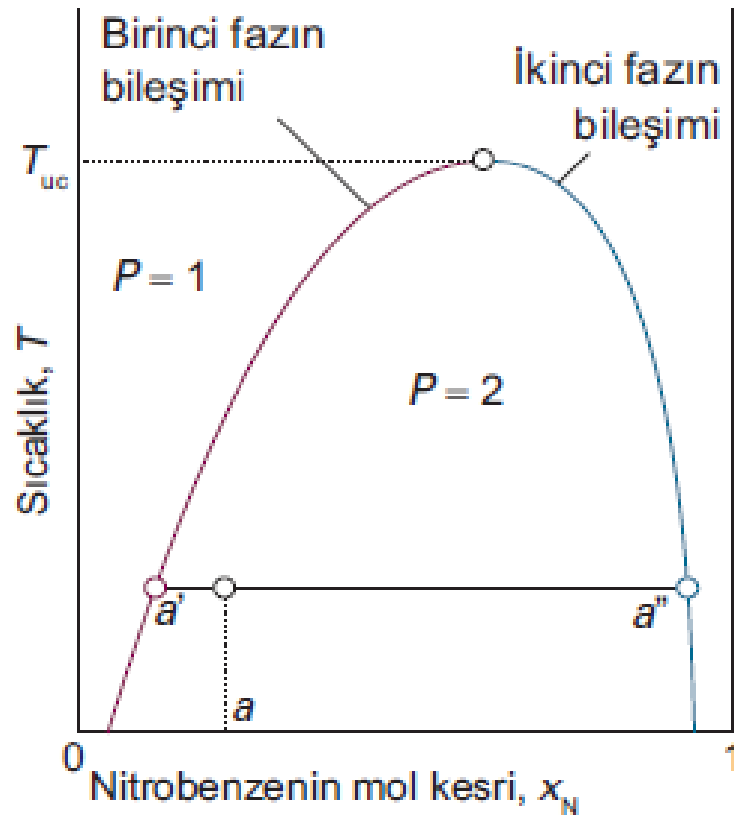
Şekil 5.39 Düşük kaynama noktalı bir azeotrop. a bileşimindeki bir karışım ayrımsal olarak damıtıldığında fraksiyonlama kolonunda dengede bulunan buhar bileşimi b'ye doğru kayar ve bu noktada değişmeden kalır.



Şekil 5.34 (a) Bir kap içindeki sıvı, buharı ile dengededir. Faz diyagramının burada verilen kısmı, iki fazın bileşimlerini ve onların oranlarını (kaldıraç kuralı ile) göstermektedir. (b) Piston geri çekilmek suretiyle basınç değiştirildiği zaman, fazların bileşimleri, faz diyagramındaki bağlantı çizgisi ile belirlenir. (c) Piston sıvının tamamı buharlaşacak ve sadece buhar fazı kalacak şekilde çekildiği zaman, piston çekilirken basınç düşer ve faz diyagramı üzerindeki nokta tek fazlı bölgeye kayar.



Şekil 5.35 Kaldıraç kuralı. l_α ve l_β uzunlukları dengede bulunan α (sıvı faz) ve β (buhar fazı)'daki madde miktarlarının oranlarını bulmak için kullanılır. Kaldıraç kuralı adı, bir kaldıracın iki ucundaki kütlelerin bir eksenenden uzaklıklarıyla ilgili bağıntıya ($m_\alpha l_\alpha = m_\beta l_\beta$) benzer bir bağıntı (denge içinde mevcut) olması sebebiyle, uygun görülmüştür.



Şekil 5.41 Hekzan–nitrobenzen karışımının 1 atm’de sıcaklık–bileşim diyagramı. Eğrinin altında kalan bölge sıvıların birbirinde kısmen çözündüğü bileşim ve sıcaklıklara karşılık gelir. Üst kritik sıcaklık (T_{uc}) üzerindeki her sıcaklıklarda, iki sıvı her oranda karışır.

ÖRNEK

50 g hekzan(H) ve 50 g nitrobenzen(N) den oluşan bir karışım 290 K'de hazırlanmıştır.

- a)Fazların bileşimi nedir?
- b)Fazların kütlece oranı ne olur?
- c)Tek faz elde etmek için sistem hangi sıcaklığa kadar ısıtılmalıdır?

$$M(\text{Hekzan})=84.7 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{Nitrobenzen})= 122 \text{ g/mol}$$

$$50 \text{ g H} = 50/84.7 = 0.59 \text{ mol H}$$

$$50 \text{ g N} = 50/122 = 0.41 \text{ mol N}$$

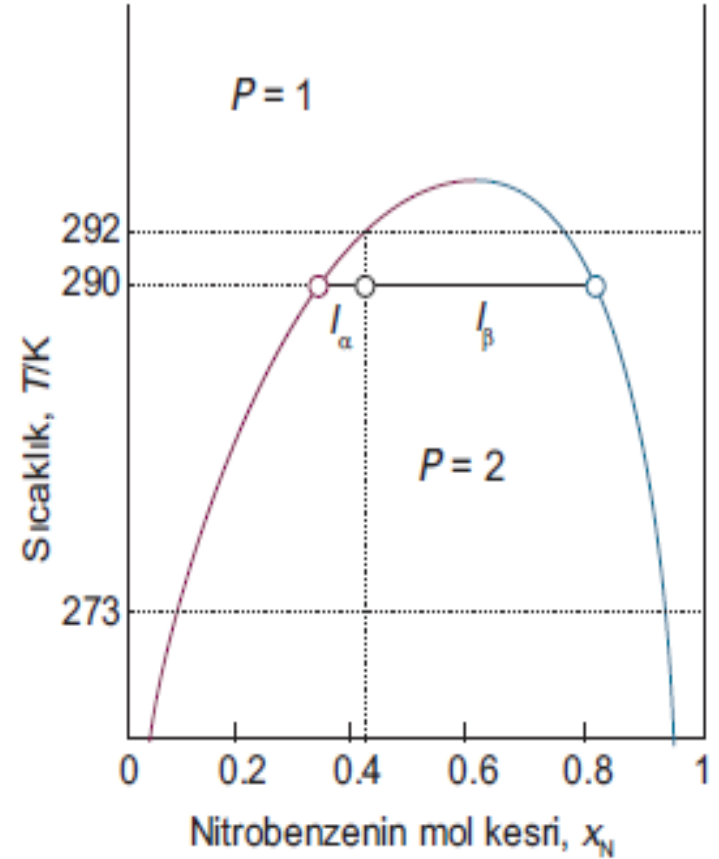
$$X_H=0.59 ; \quad X_N=0.41$$

T=290 K ve $X_N=0.41$ için **2 fazlı bölgedir.**

Çizilen yatay çizgi ile her 2 fazın bileşimi okunur.

$$1.\text{Faz bileşimi: } X_N=0.35 \quad ; \quad X_H=(1-0.35)=0.65$$

$$2.\text{Faz bileşimi: } X_N=0.83 \quad ; \quad X_H=(1-0.83)=0.17$$



Şekil 5.42 Hekzan-nitrobenzen karışımının 1 atm'deki sıcaklık-bileşim diyagramı (metin içinde geçen noktalar ve uzunluklarla).

b) Kaldıraç kaidesine göre;

$$n_{\alpha} \cdot l_{\alpha} = n_{\beta} \cdot l_{\beta}$$

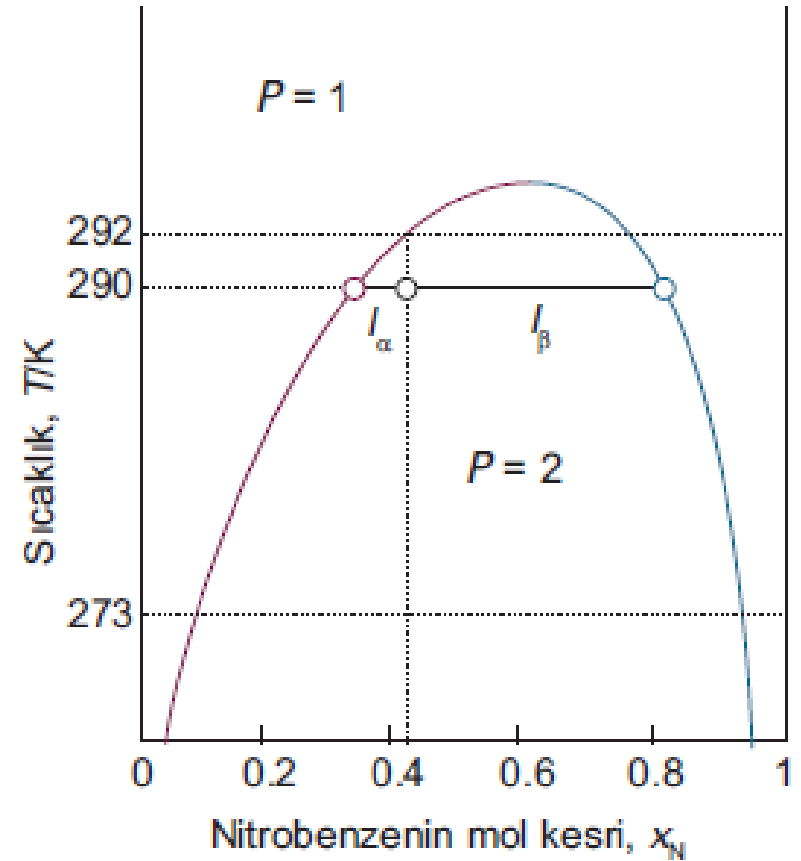
$$\frac{n_{\alpha}}{n_{\beta}} = \frac{l_{\beta}}{l_{\alpha}} = \frac{0.83 - 0.41}{0.41 - 0.35} = \frac{0.42}{0.06} = 7$$

Buna göre; 1.faz (bileşimi: (nitrobenzen zengin-hekzanca fakir (X_N=0.35; X_H=0.65)) miktarı, 2.faz (bileşimi: hekzanca fakir-nitrobenzen zengin (X_N=0.83 ; X_H=0.17)) miktarının 7 katıdır.

1.faz: sol taraftaki eğri

2.faz: sağ taraftaki eğri

c) T=290 K ve X_N=0.41 noktasında karışım 292 K' e kadar ısıtılırsa tek fazlı hale geçer.



Şekil 5.42 Hekzan-nitrobenzen karışımının 1 atm'deki sıcaklık-bileşim diyagramı (metin içinde geçen noktalar ve uzunluklarla).

ÖDEV:

273 K de 50 g hekzan ve 100 g nitrobenzen karışımı için

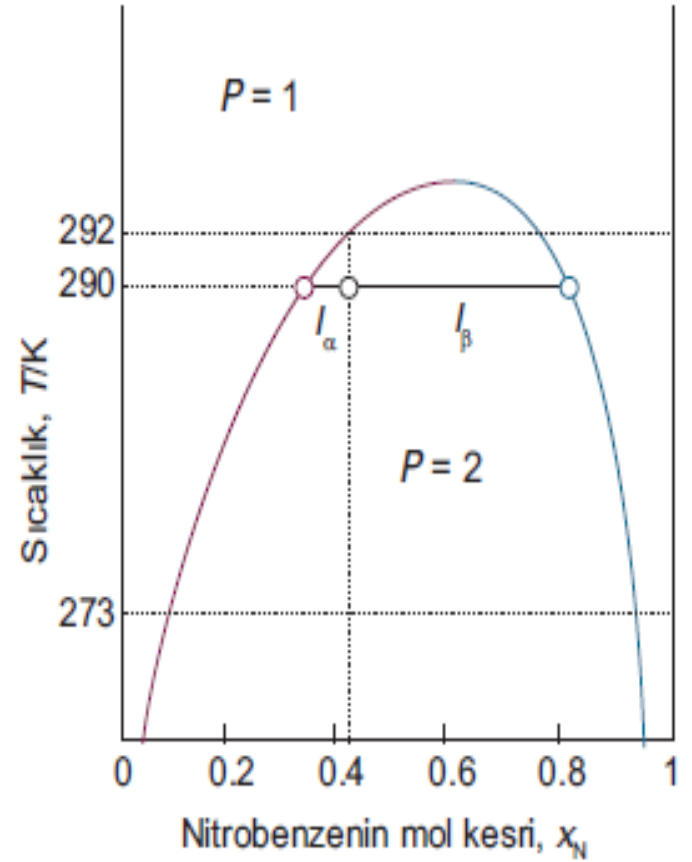
a) Fazların bileşimi nedir?

b) Fazların kütlece oranı ne olur?

c) Tek faz elde etmek için sistem hangi sıcaklığa kadar ısıtılmalıdır?

$M(\text{Hekzan}) = 84.7 \text{ g/mol}$

$M(\text{Nitrobenzen}) = 122 \text{ g/mol}$



Şekil 5.42 Hekzan-nitrobenzen karışımının 1 atm'deki sıcaklık-bileşim diyagramı (metin içinde geçen noktalar ve uzunluklarla).

KİMYASAL DENGİ

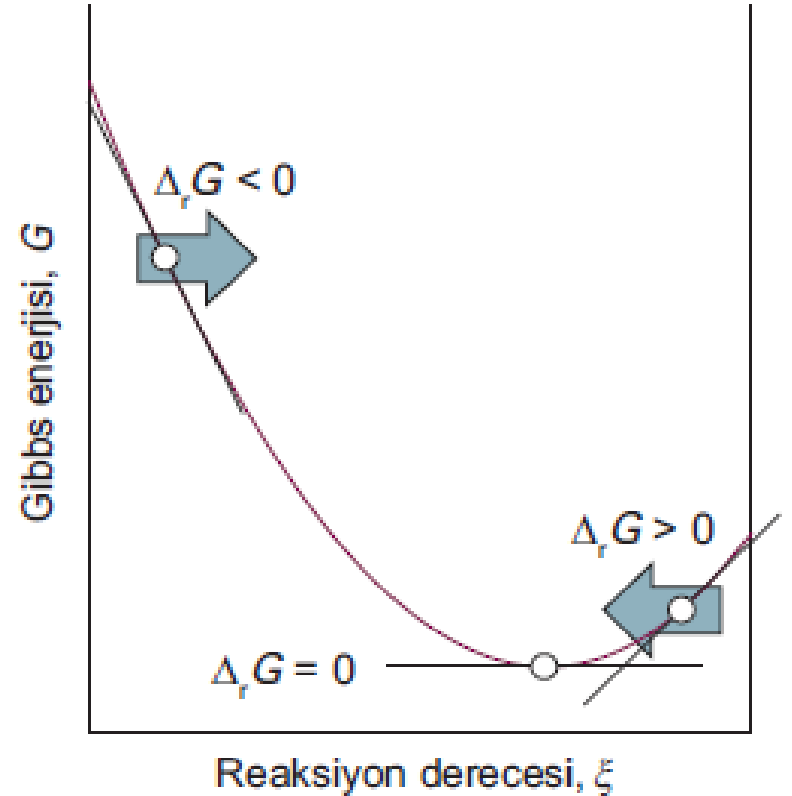
İstemli kimyasal reaksiyonlar

P ve T sabit ise; $\Delta G < 0$

Bir reaksiyonda denge bileşimi, Gibbs enerjisinin minimum olduğu durumdaki bileşim değeridir.

Yani Gibbs enerjisinin minimum değere ulaştığı andaki bileşim denge bileşimidir.

ξ : Reaksiyon derecesi olsun



Şekil 6.1 Reaksiyon ilerlerken (yatay eksen boyunca soldan sağa doğru) Gibbs enerjisinin eğimi değişir. Vadi tabanında eğim sıfırdır ve bu nokta denge halini gösterir.

Reaksiyon gibbs enerjisi



ξ : Reaksiyon derecesi (mol)

A, B'ye sonsuz miktarda değişsin
($d\xi$ kadar)

A'daki değişim: $dnA = -d\xi$

B'daki değişim: $dnB = +d\xi$

A'nın başlangıç değeri: n_{Ao} mol

B'nin başlangıç değeri: n_{Bo} mol

A'nın miktarı: $n_{Ao} - d\xi$

B'nin miktarı: $n_{Bo} + d\xi$

Reaksiyon derecesi $\Delta \xi$ kadar
değişirse;

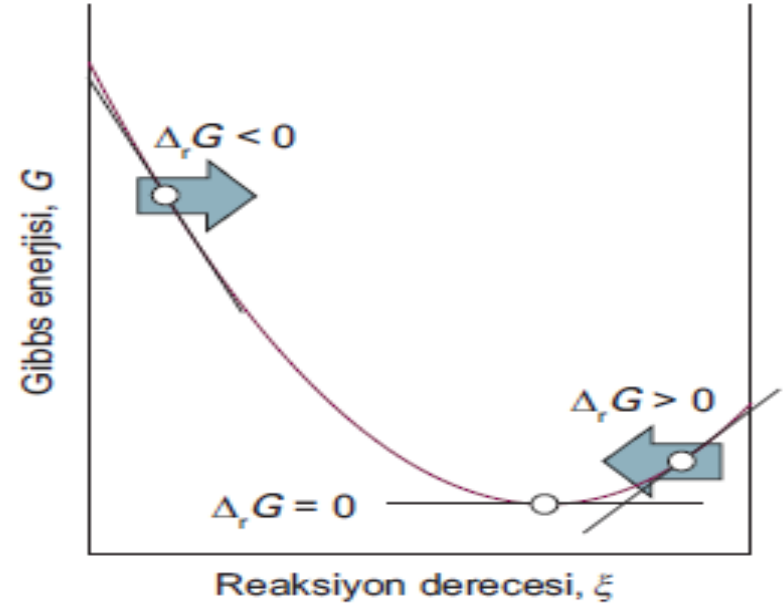
n_{Ao} ----- $n_{Ao} - \Delta \xi$ mol

n_{Bo} ----- $n_{Bo} + \Delta \xi$ mol

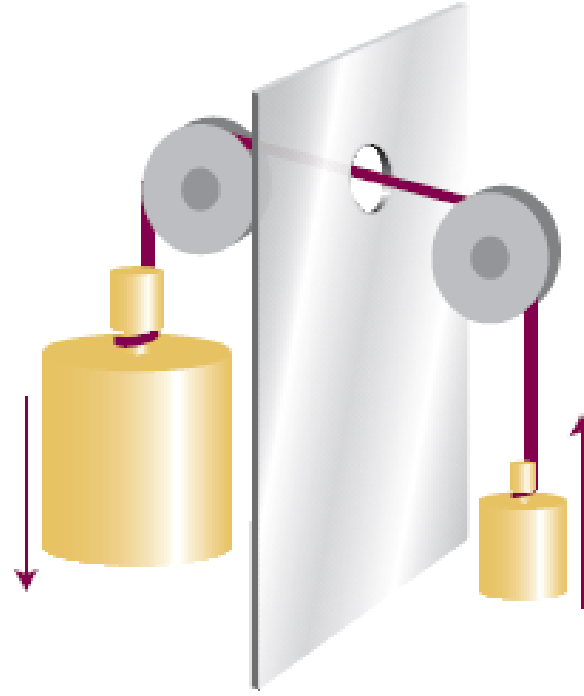
Örneğin; $n_{Ao} = 2$ mol ; $\Delta \xi = 1.5$ mol

A'dan geriye kalan: $2 - 1.5 = 0.5$ mol

$\Delta_r G = \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{P,T}$ Gibbs enerjisi ile reaksiyon derecesi arasında çizilen grafiğin **eğimidir**.

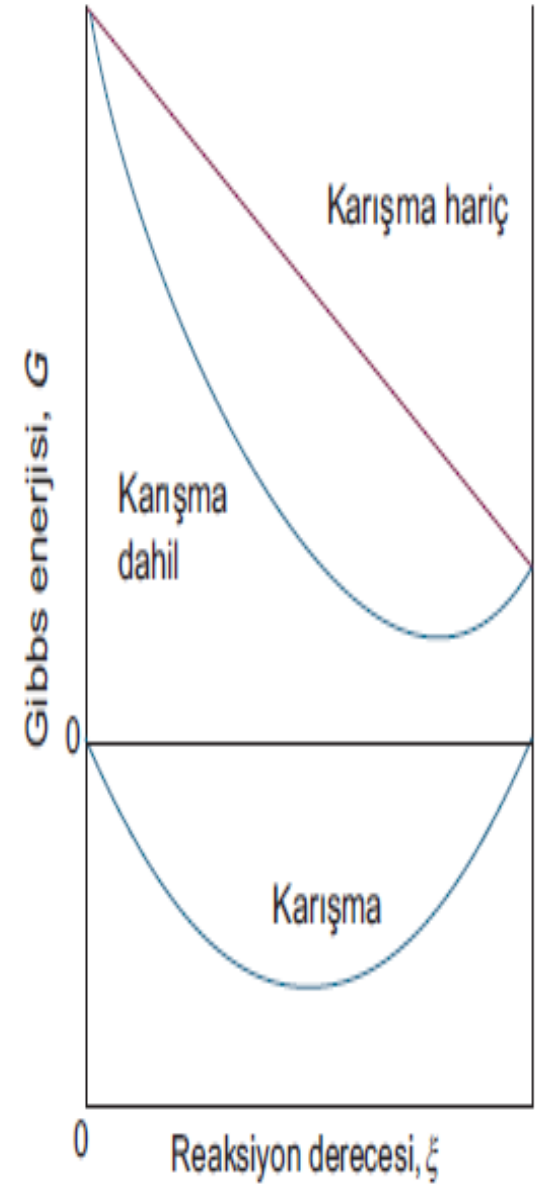


Şekil 6.1 Reaksiyon ilerlerken (yatay eksen boyunca soldan sağa doğru) Gibbs enerjisinin eğimi değişir. Vadi tabanında eğim sıfırdır ve bu nokta denge halini gösterir.



Şekil 6.2 Şekilde görüldüğü gibi, iki yük birbirine bağlanırsa ağır olan cisim, hafif olanını, onun istemsiz olduğu yöne doğru hareket ettirir. Buradaki yüklerin her biri bir reaksiyonu temsil eder. ΔG değeri daha negatif olan bir reaksiyon, ΔG değeri daha az negatif olandığer reaksiyonu başka bir reaksiyonu istemsiz olduğu yöne doğru ilerlemeye zorlar.

Şekil 6.3 Girenler ile ürünlerin karışması ihmâl edilirse, Gibbs enerjisi başlangıç değerinden (saf girenler) son değerine kadar (saf ürünler) doğrusal olarak değişir ve bu doğrunun eğimi $\Delta_r G^\theta$ değerine eşittir. Fakat ürünler oluşukça karışmadan kaynaklanan daha fazla katkı olacaktır (alttaki eğri). İki katkının toplamı bir minimumdan geçer. Bu minimum sistemin denge bileşimine karşılıktır.



$A \rightleftharpoons B$ reaksiyonunda
reaksiyon $d\xi$ kadar ilerlerse;

$$dG = \mu_A \cdot dn_A + \mu_B \cdot dn_B$$

$$dG = \mu_A \cdot (-d\xi) + \mu_B \cdot (+d\xi)$$

$$dG = (\mu_B - \mu_A) \cdot (d\xi)$$

ξ 'ya göre türev alırsak;

$$\left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{P,T} = \mu_B - \mu_A$$

$$\Delta_r G = \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{P,T} = \mu_B - \mu_A$$

$\Delta_r G$ = Ürünler ile girenler arasındaki
kimyasal potansiyel farkı

Eğer reaksiyonda $\mu_B = \mu_A$ yı
sağlayacak bileşim bulunabilirse;
karışımın denge hali de bulunmuş
olur.

$$\mu_B = \mu_A \text{ ise; } \Delta_r G = 0 ; \left(\frac{dG}{d\xi}\right)_{P,T} = 0$$

Eğer $\mu_B > \mu_A$ ise $B \rightarrow A$ istemlidir

Eğer $\mu_A > \mu_B$ ise $A \rightarrow B$ istemlidir

$\Delta_r G = 0$ ise reaksiyon dengededir

$\Delta_r G < 0$ ise ileri doğru (soldan sağa) reaksiyon istemlidir

$\Delta_r G > 0$ ise geri doğru (sağdan sola) reaksiyon istemlidir

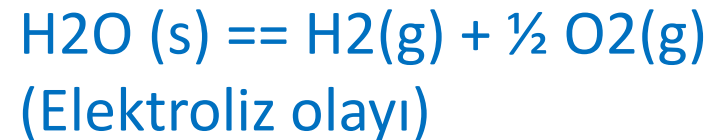
$\Delta_r G < 0$ ise reaksiyon iş üreten bir reaksiyondur (eksergonik)

İstemli bir şekilde reaksiyon meydana geldiği için diğer olayların yürütülmesinde kullanılır.



$\Delta_r G > 0$ ise reaksiyon iş tüketen bir reaksiyondur (endergonik)

Bu tip reaksiyonlar kendilerine karşı iş yapılarak gerçekleştirilir.



İdeal gaz dengesi

$A \rightleftharpoons B$ A ve B ideal gaz ise;

$$\Delta_r G = \mu_B - \mu_A$$

$$\Delta_r G = (\mu_B^\theta + RT \ln P_B) - (\mu_A^\theta + RT \ln P_A)$$

$$\Delta_r G = (\mu_B^\theta - \mu_A^\theta) + RT \ln P_B - RT \ln P_A$$

$$\Delta_r G = (\mu_B^\theta - \mu_A^\theta) + RT \ln (P_B/P_A)$$

$$P_B/P_A = Q \quad \text{ve} \quad \mu_B^\theta - \mu_A^\theta = \Delta_r G^\theta$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q$$

$\Delta_r G^\theta$ = Standart reaksiyon gibbs enerjisi

$\Delta_r G^\theta = G_{B,m}^\theta - G_{A,m}^\theta$ (ürünlerin ve reaktanların standart molar gibbs enerjileri arasındaki fark)

$\Delta_r G^\theta = \Delta_f G^\theta_B - \Delta_f G^\theta_A$ (ürünlerin ve reaktanların standart oluşum molar gibbs enerjileri arasındaki fark-Çizelge 3.4 ten okunabilir)

Dengede $\Delta_r G = 0$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln(P_B/P_A) = 0$$

$P_B/P_A = Q$ idi

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\theta + RT \ln Q = 0$$

$$-\Delta_r G^\theta = RT \ln K$$

$$K = P_B/P_A$$

Çizelge 3.4* Standart oluşum Gibbs enerjileri

	$\Delta_{\text{ol}} G^\theta / (\text{kJ mol}^{-1})$
Elmas, C(k)	+2,9
Benzen, C ₆ H ₆ (s)	+124,3
Metan, CH ₄ (g)	-50,7
Karbon dioksit, CO ₂ (g)	-394,4
Su, H ₂ O(s)	-237,1
Amonyak, NH ₃ (g)	-16,5
Sodyum klorür, NaCl(k)	-384,1

* Daha fazla değer, *Veriler bölümünde* bulunabilir.

Örnek: 298 K'de NH₃'ün sentez reaksiyonu

N₂(g) + 3H₂(g) <===> 2NH₃(g) için **denge sabitini** bul.?

$$\Delta_r G^\theta = - RT \ln K$$

$\Delta_r G^\theta$ = (ürünlerin ve reaktanların standart oluşum molar gibbs enerjileri arasındaki fark)

$$\Delta_r G^\theta = 2 * \Delta_f G(\text{NH}_3, \text{g}) - [1 * \Delta_f G(\text{N}_2, \text{g}) + 3 * \Delta_f G(\text{H}_2, \text{g})]$$

Çizelge 3.4 den $\Delta_f G(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.5 \text{ kJ/mol}$ okunur.

$$\Delta_f G(\text{N}_2, \text{g}) = 0 ; \Delta_f G(\text{H}_2, \text{g}) = 0$$

$$\Delta_r G^\theta = 2 * (-16.5) - [0 + 0] = -33 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\theta = - RT \ln K$$

$$-33 = - (8.314 * 298) / 1000 * \ln K$$

$$\ln K = 13.32$$

$$K = 6.1 \times 10^5$$

Örnek: 298 K'de $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ için **denge sabitini** bul.?

$$\Delta_r G^\theta = -RT \ln K$$

$\Delta_r G^\theta$ = (ürünlerin ve reaktanların standart oluşum molar gibbs enerjileri arasındaki fark)

$$\Delta_r G^\theta = 2 * \Delta_f G(\text{NO}_2(\text{g})) - (1 * \Delta_f G(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}))$$

Çizelge 3.4 den

$$\Delta_f G(\text{NO}_2, \text{g}) = 51.31 \text{ kJ/mol} , \quad \Delta_f G(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 97.89 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\theta = 2 * (51.31) - (97.89) = 4.73 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_r G^\theta = -RT \ln K$$

$$4.73 = - (8.314 * 298) / 1000 * \ln K$$

$$\ln K = -1.91$$

$$K = 0.148$$

Dengede ayrışma derecesinin hesabı

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ bozunma reaksiyonu için standart gibbs enerjisi değişimi 2300 K'de 118.08 kJ/mol dür. 2300 K'de 1 bar basınç altında H_2O 'nun ayrışma derecesini bulunuz?

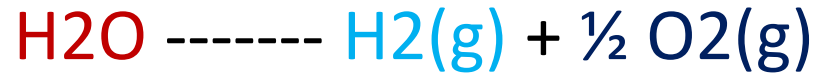
$$\Delta_r G^\theta = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\Delta_r G^\theta / RT = -118.08 * 1000 / (8.314 * 2300)$$

$$\ln K = -6.175 \quad \text{ve} \quad K = 2.08 \times 10^{-3}$$

$$K = (P_{\text{H}_2} * P_{\text{O}_2}^{(1/2)}) / P_{\text{H}_2\text{O}}$$

α = Ayrışma derecesi



α =Ayrışma derecesi

	H ₂ O(mol)	H ₂ (mol)	O ₂ (mol)
Başlangıç	n	0	0
Değişim	$-n\alpha$	$+n\alpha$	$+n\alpha/2$
Denge	$n - n\alpha = n(1-\alpha)$	$0 + n\alpha = n\alpha$	$0 + n\alpha/2 = n\alpha/2$
Toplam	$n - n\alpha + n\alpha + n\alpha/2 = n(1 + \alpha)/2$		
Mol Kesri	$n(1-\alpha) / n(1 + \alpha)/2$	$n\alpha/n(1 + \alpha)/2$	$(n\alpha/2) / n(1 + \alpha)/2$
Kısmi Basınç	$((1-\alpha)/(1+\alpha)/2)*P$	$(\alpha/(1 + \alpha)/2)*P$	$((\alpha/2) / (1 + \alpha)/2)*P$

$$K = (P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}) / P_{H_2O}$$

$$K = \frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{H_2O}}$$

Her bir kısmi basınç değerini ayrışma derecesi cinsinden yukarıdaki ifadeye yazıp çözersek;

$$\alpha = \text{Ayrışma derecesi} = 0.0205$$

Çalışma sorusu

$\text{H}_2\text{O} \text{ ----- } \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$ bozunma reaksiyonu için standart gibbs enerjisi değişimi 2000 K'de 135.2 kJ/mol dür. 200 kPa basınç altında su buharı 2000 K sıcaklıktaki bir fırından geçiriliyor. Sistemden çıkan gaz akımındaki O_2 'nin mol kesrini bulunuz?

Not: Başlangıç olarak 1 mol su alabilirsiniz.

α =Ayrışma derecesini bulmak için deneme-yanılma metodunu kullanabilirsiniz.

Basınç-Denge olayı ve Le Chatelier İlkesi

Denge olayı denge sabiti K

üzerinden değerlendirilir. $(\frac{dK}{dP})_T = 0$

Denge sabiti $\neq f(P)$; Denge bileşimi $= f(P)$

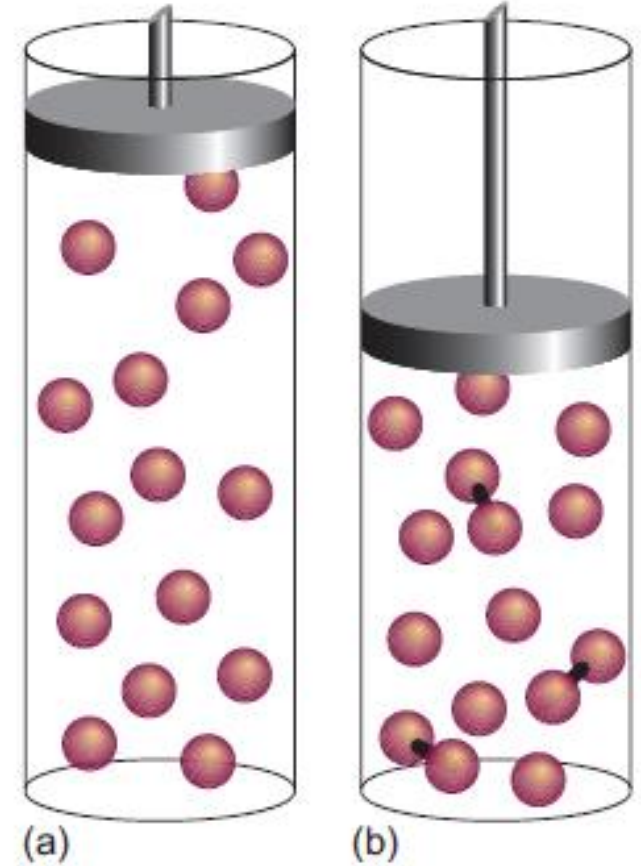
Basınç, daha küçük bir hacme hapsederek (sıkıştırma yapılarak) artırılabilir.

Sıkıştırma reaktanların ve/veya ürünlerin kısmi basıncını öylesine değiştirir ki her bir gazın kısmi basıncı değişir, fakat kısmi basınç oranları (dolayısıyla K) değişmez.

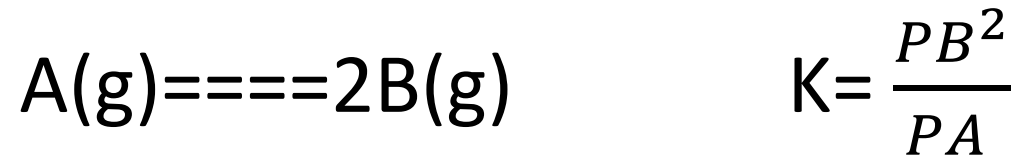


$$K = \frac{P_B^2}{P_A}$$

P_A da bir artış olursa, K'nın sabit kalabilmesi için, P_B 'nin karesi kadar artış olmalıdır.



Şekil 6.6 Dengedeki bir sistem (a'dan b'ye sıkıştırıldığında) reaksiyon molekül sayılarını azaltarak tepki gösterir (burada dimerleşme olayı gösterilmiştir).



Basınç değiştirilirse;

P _B	P _A
1	1
2	4
3	9
4	16

Yani P_B de bir artış olursa P_A da daha fazla bir artış olmalıdır ki; K sabit kalabilsin. Buna göre A'nın artabilmesi için B'nin harcanması gerekir. Yani denge sola kayar.

Sonuç: Kabın hacmi küçülürken (basınç artarken)

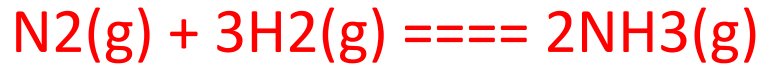
- *A'nın sayısı artacaktır,
- *B'nin sayısı azalacaktır,
- *denge sola kayacaktır,

Le Chatelier ilkesine göre; dengede ki bir sisteme dışarıdan bir etki yapıldığında sistem bu etkiyi en aza indirecek şekilde hareket eder. Yani dengedeki bir sistem **sıkıştırılırsa**, sistem (yani reaksiyon) basınç etkisini en aza indirecek şekilde davranır. Bunun için tanecik sayısı azalmalıdır. $A \rightleftharpoons 2B$ olur.

K basınca bağlı değildir.

A ve B nin miktarları basınca bağlıdır.

ÖRNEK



Basınç artarsa; sistem (reaksiyon) basınç artışını minimum kılacak tedbirler alır. Buda molekül sayısının az olduğu tarafa doğru reaksiyon dengesinin bozulacağı anlamına gelir.

Girenler: $1 + 3 = 4 \text{ mol} = 4 \cdot 6.02 \times 10^{23}$ adet molekül

Çıkanlar: $2 \text{ mol} = 2 \cdot 6.02 \times 10^{23}$ adet molekül

Sonuç: Basınç artarsa daha fazla NH_3 oluşur, (veya)

Sonuç: Daha fazla NH_3 oluşturmak için basınç artırılmalıdır.

$$K = \frac{P_{\text{NH}_3}^2}{P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3}$$

Sıcaklık-Denge

Van't Hoff denklemi: $\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$

Ekzotermik reaksiyonlarda $\Delta H < 0$

R ve T pozitif olacaklarından; $\frac{d\ln K}{dT} < 0$ olur.

Buna göre; T artarsa K azalır, T azalırsa K artar.

$K = \frac{[\text{Ürünler}]}{[\text{Girenler}]}$ T artarsa K azalır yani [Ürünler] azalır, [Girenler] artar.

Sonuç: Ekzotermik reaksiyonlarda T artarsa reaksiyon girenler lehine artar.

Endotermik reaksiyonlarda $\Delta H > 0$

R ve T pozitif olacaklarından; $\frac{d\ln K}{dT} > 0$ olur.

Buna göre; T artarsa K artar, T azalırsa K azalır.

$K = \frac{[\text{Ürünler}]}{[\text{Girenler}]}$ T artarsa K artar yani [Ürünler] artar, [Girenler] azalır.

Sonuç: Endotermik reaksiyonlarda T artarsa, reaksiyon ürünler lehine artar.

$$\Delta S_{\text{topl}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{çevre}}$$

Ekzotermik reaksiyonlarda

$$-\frac{\Delta H_{rxn}}{T} > 0 \text{ dır.}$$

$\Delta S_{\text{çevre}} = -\frac{\Delta H_{rxn}}{T} > 0$ yani çevrenin entropisi artar. Bu artış olayın kendiliğinden olma özelliğini artırır. Dolayısıyla ürünlerin oluşumu hızlanır.

T artarsa $-\frac{\Delta H_{rxn}}{T}$ değeri azalır. Çevrenin entropisindeki artış daha az olur. Ürünlerin oluşum hızı azalır.

Sonuç: Ekzotermik reaksiyonlarda T artarsa çevrenin entropi artışı azalır, ürünlerin oluşumu azalır, denge sola (girenler lehine) kayar .

$$\Delta S_{\text{topl}} = \Delta S_{\text{sistem}} + \Delta S_{\text{çevre}}$$

Endotermik reaksiyonlarda

$$-\frac{\Delta H_{rxn}}{T} < 0 \text{ dır.}$$

$\Delta S_{\text{çevre}} = -\frac{\Delta H_{rxn}}{T} < 0$ yani çevrenin entropisi azalır. Bu azalış olayın kendiliğinden olma özelliğini azaltır. Dolayısıyla ürünlerin oluşumu azalır.

T artarsa $-\frac{\Delta H_{rxn}}{T}$ değeri daha da azalır. Çevrenin entropisindeki azalış daha fazla olur. Ürünlerin oluşum hızı azalır.

Sonuç: Endotermik reaksiyonlarda T artarsa çevrenin entropisinin önemi kalmaz, daha da azalır, ürünlerin oluşumu artar, denge sağa (ürünler lehine) kayar .

Denge sabitinin sıcaklığa bağılılığı

$T_1 \text{-----} \rightarrow K_1$; $T_2 \text{-----} \rightarrow K_2$

$$\ln K_2 - \ln K_1 = - \frac{\Delta H_{rxn}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Örnek: $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

$T=298 \text{ K'de } K=6 \times 10^5$; $T=500 \text{ K'de } K = ?$

$R=8.314 \text{ J/molK}$; $\Delta H_{rxn} = -92.2 \text{ kJ/mol}$

$$\ln K_2 = \ln K_1 - \frac{\Delta H_r}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln K_2 = \ln(6 \times 10^5) - \frac{(-92.2)}{8.314} \left(\frac{1}{500} - \frac{1}{298} \right) \cdot \frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}}$$

$\ln K_2 = -1.73$ ise; $K_2 = 0.18$ (T artınca, K azalmış, çünkü ekzotermik)