

DİZDARER ANKARA

Her Çeşit Analitik Kimyevî Maddeler,
Cam Malzeme, Filtre Kâğıdı, Hassas Teraziler

LABORATUVAR ALET ve CİHAZLARI

ve

BAKTERİYOLOJİK HAZIR KÜLTÜR VASATLARI

MERCK, RIEDEL, DIFCO, OXOID, WHATMAN, BOSCH
TEKNİK CAM v.s.

Modern Karşı 207 Ulus/ANKARA Tel : 11 57 70 — 11 76 13 PK. 644
Telg. : Dizdarer

Kimya : 168

SON DERECE BASİT YAPILI!

Gayet yüksek verimli, kireç ve şeker sanayinde kullanmağa elverişli
FIEDLER Sistemi kireç fırını.

Prefabrika sistem ile kurulur. Montajı kısa sürede gerçekleşir.
Ağır yağ, ince yağ, gaz halinde yakıt ile her tür katı yakıtı yakmaya elverişli.
Çok az elektrik enerjisi tüketir: 7 kW saat/1 ton yanmış kireç.
Çevreye zararsızdır. Gürültü derecesi 10 m. mesafede 60 DbA dan düşüktür.
Farklı ısı tüketimi ile istenen her kireç kalitesi elde edilebilir.
15816 sayılı Türk İhtira Beratinın konusu olan bu sistem ile ilgilenildiğinde
Almanca veya İngilizce yazışma sureti ile şu adrese başvurunuz :

Firma Fiedler KG.
Ofenbau
Ulmenweg 22
6368 Bad Vilbel/Frankfurt-M.
BATI ALMANYA

Kimya : 163

BU BANYODA

**kaplanmıyan yerler
OLABİLİR**

fakat...

**FİRMAMIZCA ÜRETİLEN
TESİSLERDE**

ASLA....

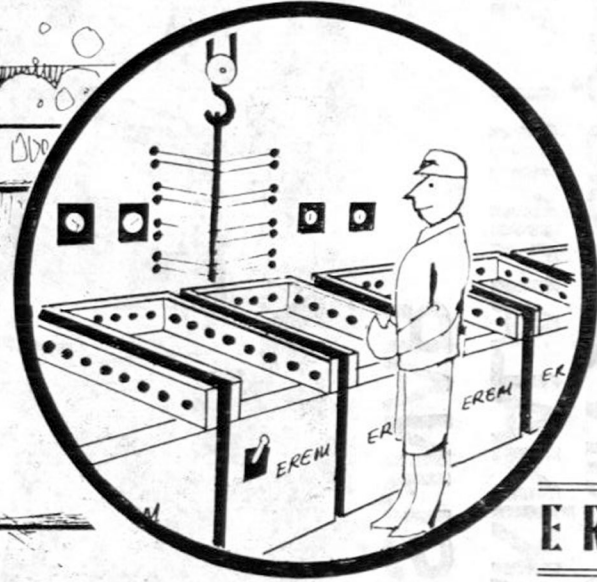
plants and processes for chemical and electrolytical surface treatment for all industrial purposes.

anlagen und verfahren zur chemischen und zur galvanischen oberflächenveredlung für alle betriebsaufgaben.

Alüminyum eloksal
Renklendirme
Fosfatlama
Yağ alma
Sert krom kaplama tesisleri
Galvona filtreleri
Döner dolaplar

KROM- NIKEL-BAKIR
ÇİNKO-KADMIYUM
kaplama tesisleri

bu bir TÜRKALendüstri mühendislik kuruluşudur



EREM

**yüzey işlemleri
imalât ve mühendislik**

erhan baycan - emin yörük koll. Şti.

Adres : Siteler Açıktan Sokak 11/A Ankara

tel:161196 162223

TARİK İŞ

DÜNYANIN EN GÜÇLÜ İŞ MAKİNALARININ YAPIMCISI

JCB SUNAR



JCB 413 belden kırmalı yükleyici

Motor Gücü : 102 Beygir
Kepçe Kapasitesi 1.43 m³
Yükleme Yüksekliği : 3.49 m.

**bol yedek parça
devamlı servis**

**TÜRKİYE MÜMESSİLİ
SİF OTOMOTİV A.Ş.**

Merkez : Halâskârgazi Cad. 34/6 Harbiye, İstanbul Tel. : 48 45 56
Yedek Parça Mağazası : Büyükdere Cad. 3 Şişli, İstanbul Tel. : 40 82 10
İstanbul Servisi : 4. Levent Oto Sanayi Sitesi, Emektar Sok. 153 Tel. : 64 34 18
Ankara Servisi : Demir Sanayi Çarşısı, Yeryüzü Sokak 7 Tel. : 24 16 79

ADMAR

Kimya : 155

Hava Kirlenmesinin Önlenmesine Bağlayıcı Katılmadan Sıcak Briketleme Yöntemiyle Elde Edilen Dumansız Yakıtın Katkısı

Aysen MÜEZZİNOĞLU
TBTA Araştırma Uzmanı

Toz linyitlerinden herhangi bir bağlayıcı katılmadan semikok briketleri elde etmenin dünya literatürüne göre olanaksız sayılmasına karşın, aslında bunun mümkün olduğu Türk linyitleri üzerinde kanıtlanmış bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılan yöntemi ve kuramını açıklayan bir bilimsel yazısı dergimizde geçen yıl yayınlanmış olan meslekdaşımız Dr. Mithat Papilâ, çalıştığı kurum olan MTA ve TBTA'nın destek ve yardımlarıyla, literatürdeki bu kayıtların hatalı olduğunu ortaya koymuş bulunuyor.

Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumunca bu çalışmanın desteklenmesinde en önemli nedenin Ankara şehrinin hava kirlenmesini azaltmak için linyit kömürleri yerine kullanılacak bir dumansız yakıt elde edilebilmesi olasılığı olduğu bir gerçektir. Dolayısıyla gerek çalışmayı yapanlar ve gerekse kurum, halen saatte 200 kg. kapasiteli bir pilot tesiste sürekli bir prosesle üretilmekte olan dumansız briketin, gerçek yanma koşullarında hangi ölçüde kirlenmeye sebep olacağının araştırılmasını uygun görmüşlerdir.

Bu amaçla yapılan ölçmeler, MTA'daki Isı Tekniği Laboratuvarında var olan standard cihazlarda hem hammadde Seyitömer Kömürü, hem üretilen dumansız briket ve hem de kısmen kok kömürünün ayrı ayrı standard bir prosedürle yakılması suretiyle gerçekleştirilmiş bulunmaktadır. Bu şekilde yanma olayı sonunda çıkan baca gazında SO_2 düzeylerinin ve partikül miktarının saptanması işlemleri yapılmıştır. Ölçmelerde kullanılan cihazlar aslında bir «hava kirlenmesi kaynak laboratuvarında» bulunması gerekli standard cihazlar değildir. Ancak alınan sonuçlar, soba ve yakma prosedürünün standardizasyonundaki yaklaşımlar gözönüne alındığında, oldukça doyurucu bulunmuştur. Üstelik bir «kaynak laboratuva-

rının» yurdumuzda bulunmadığı da göz önüne alınırsa klâsik yöntemlerle yapılan araştırmanın anlamı daha iyi ortaya çıkar.

Kullanılan ölçüm yöntemleri, cihaz ve örnek alma şekilleri :

SO_2 miktarının saptanması için mekanik, toplayıcı örnek alma cihazı (bubbler)

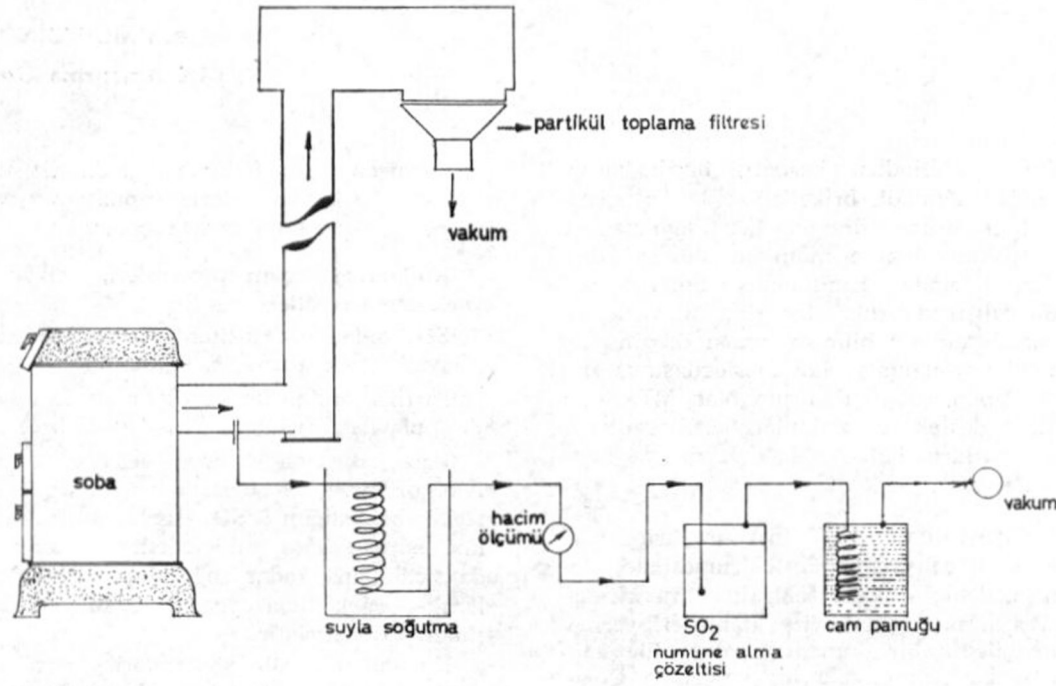
Partikül miktarının saptanması için mekanik toplayıcı örnek alma cihazı (Hi-Vol)

Baca çıkışında gazların sıcak oluşu nedeniyle, özellikle gaz örneğinin çözeltide çözülmesini beklediğimiz SO_2 saptanışında, örnek alma borusu önce su içinden geçirilerek gaz oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Şematik olarak örnek alma yerleri arka sayfadaki şekilde gösterilmiştir.

Kullanılan analiz yöntemleri, partiküller için ± 10 mikrogram duyarlılıkla yapılan gravimetrik ölçümler, kükürt dioksit için ise iyodometrik yöntemdir. Kükürt dioksit saptanması için örnek toplama çözeltisi olarak değişik (belli) miktarlarda 1 m = 0.0001 g. Kükürt eşdeğeri olacak şekilde hazırlanmış iyot çözeltisi kullanılmış, indikatör olarak da bir miktar nişasta çözeltisi eklenmiştir. Baca gazında var olan kükürtlü gazlarda bulunan kükürt kantitatif olarak serbest haldeki nişasta ile renklendirilmiş iyotu indirgeyerek rengin beyaza dönmesini sağlamıştır. Renk dönmeden alınan örneklerin titrasyonu ise, iyot eşdeğeri belli (1 ml I_2 çözeltisi = 12 ml. S_2O_3 =) olan tiosülfat ile tamamlanmıştır. Örnek alma çözeltisinin bulunduğu ve çıkarıldığı zamanla, bu zamanlarda gözlenen gazmetre okumaları kaydedilerek ölçme tamamlanmış ve hesaplara geçilmiştir.

Adı geçen üç tür kömürde yapılan deneyler sonunda bacagazının SO_2 ve partikül bakımından kirlenme özellikleri, karşılaştırmalı olarak şöyle bulunmuştur.

Kömür	KÜKÜRTDİOKSİT, mg/m ³			PARTİKÜLLER, mg/m ³		
	En az	En çok	Ortalama	En az	En çok	Ortalama
Seyitömer ham kömürü	39	46	43	416	570	460
Dumansız briket	4	14	6	10	26	10
Kok Kömürü	—	—	—	5	18	5

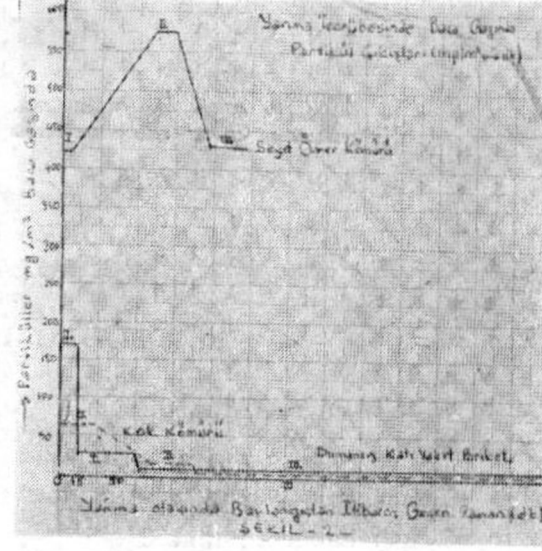
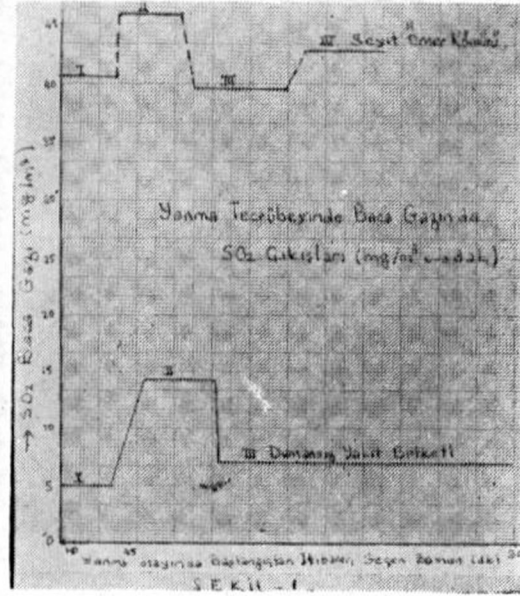


Bu tablodan da anlaşılacağı üzere, elde edilmesi olanaklı olan dumansız briketlerin **kükürt dioksitle** havayı kirletme potansiyeli, üretildiği ham Seyitömer Kömürüne göre ortalama 7, **partiküllerle** ise 45 kez daha azdır. Benzer şekilde Ankara Şehrini hava kirlenmesinden kurtarmak amacıyla döviz karşılığı ithal edildiği bilinen kok kömürüne göre ise kirletme özelliği çok az farklıdır.

Yapılan kuramsal hesaplamalar, baca gazında SO₂ için bulunan ortalama 1/7 oranının, yalnız Seyitömer kömürü için değil bütün linyitler için böyle olması gerektiği sonucunu vermektedir. Çünkü dumansız brikette, ham kömürün içerdiği toplam uçucu maddenin 1/3 ü kasıtlı olarak bırakılmaktadır. Bu durum araştırmayla elde olunan sonuçların zamana karşı çizildiği Şekil - 1 de kendini çok

açık olarak göstermektedir. Şekilde altta görülen dumansız briket SO₂ eğrisi, soba kızdığı andan başlamak üzere, yaklaşık olarak 40 dakika zirve, aynı zamanlarda ham kömürde de mevcuttur. Bu iki zirvenin karşılaştırılması ise beklenen 1/3 oranını vermektedir. Oysa ortalamların karşılaştırılmasında, 2 kg. toz kömürün enerji değerinin 1 kg. briketle eşdeğer olması, dolayısıyla sobaya giren uçucu kükürt miktarının da yarıya inmesini sağlamaktadır. Böylece ortalama olarak baca gazlarının havaya SO₂ katkısı 1/6 ya düşmektedir. Seyitömer kömürü örneğinde oran 1/7 dolayındadır.

Partiküller için ise briketlemenin fayda oranı çok yüksek olup (Bak Şekil - 2) rakamlar kok kömürüyle aynı düzeylerdedir. Burada fayda oranının her kömür için farklı olacağı kesin olmakla birlikte, kuramsal hesap yap-



mak olanaksızdır. Ancak bütün linyit çeşitleriyle yapılacak briketlerde, yanma sonunda havaya partikül atımının her seferinde bulunan düzeylerde ve kok kömürüne çok yakın olacağı önceden söylenebilir.

Partiküller bakımından önemli olan diğer bir nokta da bunların hangi maddelerden meydana geldiğidir. Hava kirlenmesi bakımından önem taşıyan katran, is, kurum gibi maddelerin bulunmaması tercih sebebi olmaktadır. Bunu analizle saptama olanağı bulamadık. Ancak alınan filtrenin yağlı ve çok siyah renkte olduğunu saptadığımız Seyitömer kömürüne karşılık, dumansız briketten alınan filtre açık haki renkte idi. Benzer şekilde koktan alınan filtre ise açık gri renkte görünmekteydi. Renklerden de anlaşılıyor ki, dumansız briket ve kok deneylerinde baca gazından katran is vs. değil, bir miktar kül parçacıkları sürüklenerek çıkmaktadır. Bunların da insan

sağlığı açısından pek fazla tehlikeli olmadıkları bilinmektedir.

Alınan sonuçlardan yararlanılarak çizilen Şekil - 1 ve 2 deki grafiklerde dikkati çekmesi gereken bir diğer nokta da, kömülerin kendi kendilerine yanma süreleridir. Özellikle Şekil - 1 den de kolayca anlaşılacağı gibi, dumansız briketin, aynı koşullarda Seyitömer kömürüne göre yaklaşık 1,5 katı daha uzun bir yanma kapasitesine sahip olduğu ortadadır.

Dileğimiz memleketimiz koşullarına son derece uygun düşen «Bağlıcasız Dumansız Katı Yakıt» üretiminin bir an önce pilot tesis aşamasından endüstri aşamasına geçişinin sağlanması ve böylece bir yandan ülkemizde yaygın olarak bulunan düşük kaliteli linyitlerden ekonomik istifade yolları açılırken, bir taraftan da hepimizin sağlığını tehdit eden hava kirlenmesine bir son verilmesidir.



Balmumcu

KİMYEVİ, SİNAİ ECZA LABORATUAR ALETLERİ ve
CİHAZLARI DEPOSU

46 YILDIR HİZMETİNİZDE

MUSTAFA BALMUMCU

Rahvancılar Sokak No. 4 — 6
Bahçekapı — İstanbul
Telg. : Labor - İstanbul
Tel. : 22 07 10

AHMET BALMUMCU

Modern Çarşı Kat 2 No. 321
Ulus — Ankara
Telg. : Balmumcu - Ankara
Tel. : 10 64 72

Kimya : 159

YATIRIM YATIRIM YATIRIM

Bu gün Türkiye'de
herkesin konuştuğu tek kelime...
Bu kelime, büyüyen memleketimizin
kaderine, firmamız da YATIRIM MALLARI
imalatı ile yardımcı olmaya çalışmaktadır.

İMALAT PROGRAMIMIZ :

- a) Elektromagnetik ve mekanik titreşimli besleyiciler
- b) Magnetik separatorler
- c) Silo vibratörleri
- d) Titreşimli elekler
- e) Otomatik numune alma cihazları
- f) Elektro magnetik hurda vinçleri

ENTERNASYONAL
TİCARET VE MÜHENDİSLİK BÜROSU

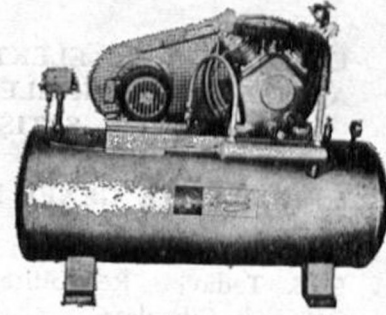
Lütfen Katalog İsteyiniz
KUMBARACI YOKUSU 22/2 KARAKÖY İST.
TELEF : 19 41 75

Kimya : 151



MAKSAŞ
Makina Sanayii A.Ş.

**İhtiyacınız, ister
hava kompresörü
(Lupamat)**



İster soğutma kompresörü (Goeldner) olsun

**Türk Kompresörü deyince, ilk
akla gelen isim MAKSAŞ'tır.**

**Aynı zamanda, kompresör ih-
raç eden ilk Türk imalâtçısıyız.**

İmalâtımız:

**Goeldner Soğutma kompresörü:
(1 ilâ 5,5 Hp - Freon 12 - Freon 22)**

Lupamat Hava kompresörü:

**Tek kademe - Çift kademe
½ Hp ilâ 20 Hp arası muhtelif
kapasite ve tiplerde**

MAKSAŞ MAKİNA SANAYİİ A.Ş.

Satış merkezi ve

İrtibat bürosu : Cumhuriyet Bulvarı 88, İzmir - Tel: 37 793

Fabrika : Yeni Bornova yolu İzmir - Tel: 61 287

LAMİS

TİCARET
YILMAZ KUTLUAY

İTHALÂT — MÜMESSİLİK — TAAHHÜT

ELEKTRİKLİ VE ELEKTRONİK TIBBİ CİHAZLAR LABORATUVAR
ALETLERİ — OPTİK ALETLER HER TÜRLÜ ÖĞRETİCİ FİLMLERİN
İTHALÂTI — SATIŞI — MONTAJI — BAKIMI — TAMİRİ

TÜRKİYE GENEL MÜMESSİLİ OLDUĞUMUZ FİRMALAR

● ENRAF — NONIUS
Fizik Tedavi - Rehabilitasyon
Ortopedi Cihazları
● HELENA LABORATORIES
Elektroforez Cihazı
● MEDEK SCHÖRNER
Elektrokardiyografi

● AIR SHIELDS (UK) LTD
Kadın Doğ. - Çocuk Kl. Cihazl.
Dişçilik Ortodonti Cihazları
Analitik Tahlil Cihazları
● L. HORMUTH VETTER
● PLEUGER

ANKARA	: Sümer Sokak Kılıç Apt. 9/3 Yenişehir	Tel : 12 40 17
İSTANBUL	: Gençtürk Cad. 17/2 - 1	Tel : 27 00 74
İZMİR	: Fevzipaşa Bulvarı 1315 Sokak 7/12	Tel : 24 7 2 1
ERZURUM	: Cumhuriyet Cad. Kaplan Apt. No. 12/2	Tel : 1 9 7 1
İMALÂTHANE	: Ankara İzmir Cad. 49/2	Tel : 18 83 85

Kimya : 166

KOCİNTOK

TİCARET KOLLEKTİF ŞİRKETİ

LÂBORATUAR MALZEMESİ — KİMYEVİ MADDE
KLİNİK LEVAZIMATI — MADENİ EŞYA

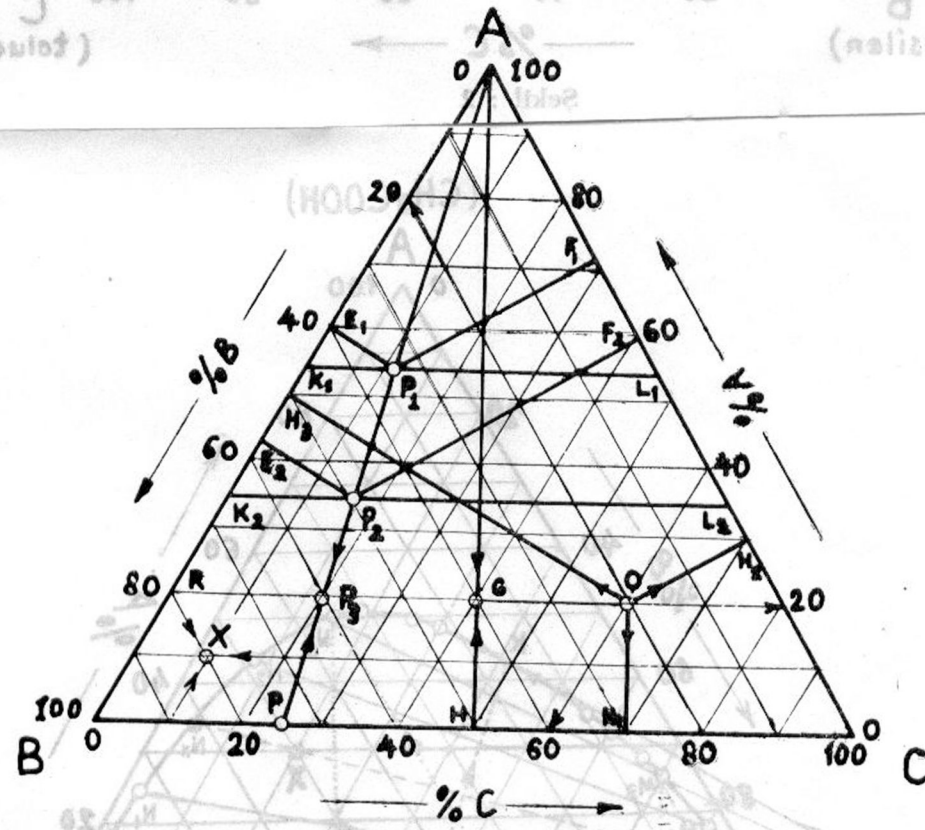
TELGRAF : SEA - ANKARA
TELEFON : 11 50 59

ŞEHİT TEĞMEN KALMAZ CAD.
MODERN ÇARŞI NO. 306 ANKARA

Kimya : 167

Doç. Dr. Yüksel Sarıkaya'nın «Üç Bileşenli Karışımlar» başlıklı yazısında, 1., 2. ve 3. şekiller baskıya hazırlanış sırasında fazla küçültülmüş olmaları nedeniyle düzgün çıkmamışlardır. Çok yararlı olacağını umduğumuz bu yazının anlaşılabilmesi için şekillerin net olması gerekmektedir. Baskıya geçilmiş olması nedeniyle düzeltmek olanağını bulamadığımız bu şekilleri ek halinde vermeyi faydalı buluyoruz.

Yayın Kurulu



Şekil : 3

Üç Bileşenli Karışımlar - I

Doç. Dr. Yüksel Sarıkaya
A.Ü. Fen Fakültesi

Giriş :

Bir bileşenli ve iki bileşenli sistemleri faz diyagramları yardımı ile incelemek oldukça kolaydır. Bir bileşenli sistemler için sabit hacimde $P = f(T)$, sabit basınçta $V = f(T)$, sabit sıcaklıkta $P = f(V)$ veya $V = f(P,T)$ üç boyutlu hal diyagramları kullanılır. Sabit hacimde çizilen $P = f(T)$ diyagramları incelenecek olursa, katı - buhar, katı - sıvı ve sıvı - buhar fazları arasındaki denge eğrileri ve de bu eğrilerin kesim noktası olan katı - sıvı - buhar dengesinin kurulduğu üçlü nokta gözlenir. Fazlar arasındaki denge eğrilerinin eğimleri Clapeyron denklemi ile bulunur. Kritik noktanın üzerindeki sıcaklıklarda ise gaz vardır ve hesaplamalar için gazların termik hal denklemleri geçerlidir.

İki bileşenli sistemler için, amaca göre sabit sıcaklıkta $P = f(x)$, veya sabit basınçta $T = f(x)$ diyagramları kullanılır.

Üç bileşenli sistemlerin çizimi ve kullanımı biraz daha karışıktır. Tuz çözeltilerinin buharlaştırılması, distilasyon ve ekstraksiyon işlemlerinde çok kullanılan bu diyagramların incelenmesine geçmeden bazı temel kavramlar üzerinde kısaca durmak istiyoruz.

Sistemin Termodinamik Özellikleri :

Bir sistemi termodinamik olarak incelemek için, termodinamik hal fonksiyonlarındaki değişimlerden yararlanılır. Bu fonksiyonlar, sistemin halini gösteren T sıcaklık, P basınç, V hacim ve n_i mol sayıları veya λ kimyasal yürüyüş katsayısı değişkenlerine bağlıdır. Sıcaklık, basınç, hacim ve mol sayıları değişkenleri kendi aralarında kurulabilen termik hal denklemleri ile birbirine bağımlıdır. Ayrıca kimyasal

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i \quad (2)$$

şeklinde yazılır. Buradaki dT , dP ve dn_i sıcaklık, basınç ve i bileşenin mol sayısındaki net de-

ğişim miktarıdır. Bir reaksiyon varsa, mol sayıları $n_i = f(\lambda)$ şeklinde kimyasal reaksiyon yürüyüş katsayısına bağlıdır. Basınç sonsuz küçük olduğunda herhangi bir sıcaklıkta bütün gaz ve gaz karışımlarının uydukları $PV = nRT$ denklemi, en basit termik hal denklemdir. Daha yüksek basınçlar için tanecikler arasındaki etkileşimler gözönüne alınarak bir çok termik hal denklemleri türetilmiştir. Bu denklemler yardımı ile P, V, T ve n değişkenlerinden biri diğerlerine bağlı olarak hesaplanabilir. Bu değişkenler arasında amaca göre herhangi üç tanesi ve çoğunlukla P, T ve n bağımsız değişkenler olarak seçilirler.

Sistemin termodinamik hal fonksiyonları olarak termodinamiğin birinci kuralından U iç enerji ve H entalpi; termodinamiğin ikinci kuralından S entropi ve her iki kuraldan $A = U - TS$ serbest iç enerji (Helmholtz serbest enerjisi) ile $G = H - TS = A + PV$ serbest entalpi (Gibbs serbest enerjisi) tanımlanmıştır. Bu hal fonksiyonları da birbirine kalorik hal denklemleri ile bağlıdır. Bu sebeple birindeki değişim diğerlerindeki değişimlerden hesaplanabilir.

Biz burada hal fonksiyonlarını genel olarak F harfi ile göstereceğiz. Bu durumda bağımsız değişkenlere bağlı olarak F fonksiyonu $i = 1, 2, 3, 4, \dots$ olmak üzere

$$F = f(T, P, n_i) \quad (1)$$

şeklinde yazılır. F ile gösterilen fonksiyonlar yalnızca sistemin haline bağlı olup, bir halden diğer bir hale geçerken izlenen yola bağlı olmadıklarından hal fonksiyonlarıdır. Hal fonksiyonları matematikteki tam diferensiyel olabilme özelliğini sağlarlar. Fonksiyonunun tam diferensiyeli

ğişme miktarıdır. Bunların değişme sıraları önemli değildir. Bu net değişmelerin önünde bu-

lunan ve kısmi diferensiyel ile gösterilen kat-sayılar F fonksiyonunun, diğerleri sabit iken yalnızca bir değişkenle değişme hızını gösterirler. Örneğin $(\partial F / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq i}$ kısmi türevi; sabit sıcaklık, sabit basınç ve i bileşeninki dışında sabit mol sayıları yanında, F fonksiyonunun i bileşenin mol sayısı ile değişme hızını göstermektedir. Bu değişme hızı, i bileşenin karışımındaki kısmi molal özelliği veya fonksiyonu olarak tanımlanıp

$$\bar{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \quad (3)$$

bağıntısı ile gösterilir. Eğer $F \equiv G$ (serbest entalpi) olarak alınırsa $\bar{F}_i \equiv \mu$ (kimyasal potansiyel) olarak tanımlanır. Bir i bileşenin kimyasal potansiyelinin büyüklüğü, bu bileşe-

$$\left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right]_{T, n_i} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{T, n_i} \right]_{P, n_i} \quad (4)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{P, n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \right]_{P, n_i} \quad (5)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_i} \left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_{T, n_i} \right]_{T, P, n_j \neq i} = \left[\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} \right]_{T, n_i} \quad (6)$$

bağıntıları ile yazılabilir. Yine hal fonksiyonlarının bir çevrim boyunca değişimi $\oint dF = 0$ olmalıdır. $F \equiv U$ ve $F \equiv S$ alındığında, sırayın matematiksel anlatımları olan $\oint dU = 0$ ve $\oint dS = 0$ bağıntıları elde edilir.

Saf bir gaz veya buharın kimyasal potansiyeli, basıncın ve sıcaklığın fonksiyonu olarak $\mu = f(P, T)$ yazılıp tam diferensiyeli alınırsa

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT \quad (7)$$

elde edilir. (Denklemler 6) da $F \equiv G$ alınıp termodinamik eşitliklerden $(\partial G / \partial P)_{T, n_i} = V$ ve $(\partial V / \partial n_i)_{T, P, n_j \neq i} = \bar{V}_i$ olduğu hatırlanırsa

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq i} = \bar{V}_i \quad (8)$$

yazılır. Saf bir gaz için i indisleri kaldırılırsa $(\partial \mu / \partial P)_T = \bar{V}$ elde edilir. Eğer gaz ideal gaz denkleminde uyuyorsa $\bar{V} = V = RT/P$ alınır. Bu, denklem (7) de sabit sıcaklıkta yerine konup belirsiz integral alınırsa integral sabiti μ^0 olmak üzere

$$d\mu = V dP = (RT/P) dP$$

$$\mu = \mu^0 + RT \ln P \quad (9)$$

elde edilir. $P = 1$ atm iken $\mu = \mu^0$ (standart kimyasal potansiyel) olarak tanımlanır.

Eğer gaz ideal değilse P yerine ona lim f/P

$= 1$ tanımıyla bağlı olan fğasite kullanılır ve kimyasal potansiyel $\mu = (\mu^0)_f + RT \ln f$ (10) şeklini alır.

nin, bulunduğu ortamdan uzaklaşma eğilimini gösterir.

Sıvı, potansiyel enerjisi büyük olan yerden küçük olan yere iş vererek akar. Elektrik yükü, potansiyelinin büyük olduğu yönden küçük olduğu yöne, dışarıya iş vererek akar. Fiziksel ve kimyasal sistemlerde de maddeler, kimyasal potansiyellerinin büyük olduğu ortamlardan küçük olduğu ortamlara iş vererek denge konumuna dek akarlar. Eğer olay tersinir olursa bir mol madde akışındaki kimyasal potansiyel azalması, maksimum iş miktarına eşittir. Tersinmez olaylarda bu azalmanın tamamı işe çevrilemez. Her iki olay için genel olarak $-\Delta\mu \geq W$ yazılabilir.

Termodinamik hal fonksiyonları için matematikteki tam diferensiyel olabilme koşulları

Bir gaz veya buhar karışımında, eğer karışım ideal ise herhangi bir i bileşenin kimyasal potansiyeli $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$ (11) şeklinde yazılır. Dalton'un kısmi basınçlar kanununa göre $P_i = y_i P$ olarak verildiğinden, kimyasal potansiyel mol kesrine bağlı olarak

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln y_i P$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P + RT \ln y_i$$

$$\mu_i = (\mu_i^0)_y + RT \ln y_i \quad (12)$$

şeklinde verilebilir. Burada P toplam basınç, P_i kısmi basınç, y_i ise gaz karışımında veya sıvı karışımın buhar fazında i bileşenin mol kesridir.

Sıvı karışımı ile dengede bulunan bir buhar fazı için Raoult kanunundan $P_i = x_i P_i^0$ eşitliğini yazabiliriz. Burada P_i bileşenin kısmi basıncı, P_i^0 bu bileşenin saf haldeki doymuş buhar basıncı, x_i ise sıvı fazdaki mol kesridir. Bu P_i değerini (11) eşitliğinde yerine yazarsak, kimyasal potansiyeli, i bileşenin sıvı fazdaki mol kesri x_i ye bağlı olarak

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i P_i^0$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i^0 + RT \ln x_i$$

$$\mu_i = (\mu_i^0)_c + RT \ln x_i \quad (13)$$

şeklinde buluruz. Bu, denge durumunda ayrıca i cisminin sıvı fazdaki kimyasal potansiyelidir. Zira denge μ_i (buhar) = μ_i (sıvı) eşitliği ile kurulmaktadır.

Diğer taraftan m_i molalite ve C_i molarite $f(m_i)$ ve olmak şartı ile $x_i = f(m_i) x_i = f(C_i)$

yazılabileceğinden kimyasal potansiyel molalite ve molariteye bağlı olarak

$$\mu_i = (\mu_i^0)_m + RT \ln m_i \quad (14)$$

$$\mu_i = (\mu_i^0)_c + RT \ln c_i \quad (15)$$

şeklinde yazılabilir.

İdeal olmayan karışımlarda, i bileşeninin gaz veya buhar fazındaki kimyasal potansiyeli f_i kısmi fûgasitesine bağlı olarak şeklinde yazılır.

$$\mu_i = (\mu_i^0)_f + RT \ln f_i \quad (16)$$

labilir.

Buhar sıvı ile dengede olacağından, bu eşitlik aynı zamanda sıvı karışımdaki i bileşeninin kimyasal potansiyeline eşittir. İdeal olmayan karışım veya çözeltilerde, çözeltideki i bileşeninin a_i aktifliğine bağlı olarak kimyasal potansiyel $\mu_i = (\mu_i^0)_a + RT \ln a_i$ (17) olur. a_i aktifliği C konsantrasyonuna $\lim_{c \rightarrow 0} (a/c) = 1$ bağıntısı ile bağlıdır.

Gibbs'in faz kuralı :

Toplam buhar basıncı P, sıcaklığı T olan F fazlı ve her fazında B bileşen bulunan bir sistem düşünelim. Böyle bir sistemde bağımsız değişkenlerin sayısını veren bağıntıya «faz kuralı» denir.

Bir bileşenli bir sistem için; basınç, hacim, sıcaklık ve mol sayısı değişkenlerinden herhangi üç tanesi, özellikle P,T ve n bağımsız değişken olarak seçilir. Eğer eldeki sistem çok bileşenli ise, bileşenlerin mol sayıları yerine, konsantrasyonları, özellikle mol kesirleri alınabilir. Önce çok fazlı ve çok bileşenli sistemlerde toplam değişkenlerin ne kadar olacağını araştıralım. F fazlı ve her fazında B bileşen bulunan sistemde konsantrasyonlardan gelen değişken sayısı F.B dir. Eğer sıcaklık ve basınç bunlara eklenirse sistemde bulunan toplam değişken sayısı F.B + 2 olur.

Şimdi konsantrasyon değişkenlerinden bağımlı olanların sayılarını, bağımlılık koşullarını göz önüne alarak bulalım. Eğer bir fazlı sistem B bileşenli ise, konsantrasyonlar arasındaki $X_1 + X_2 + \dots + X_B = 1$ bağıntısının varlığından dolayı, B tane konsantrasyondan bir tanesi bağımlı değişken haline gelir. Bağımlı olan bu değişkenin değeri, bağımsız olarak değişebilen diğerleri cinsinden, verilen bağıntı yardımı ile bulunur. Bir fazlı B bileşenli bir sistemde bağımlı değişkenlerin sayısı bir ise, F fazlı bir sistemde bağımlı değişkenlerin sayısı F olacaktır.

Konsantrasyon değişkenleri arasındaki bir başka bağımlılık, dengede olan fazlarda bulunan bir bileşenin kimyasal potansiyellerinin eşitliği ile kurulur. Her bir bileşen için aynı

bağıntılar vardır. Kimyasal potansiyel $\mu_i = f(X_i)$ şeklinde mol kesrinin fonksiyonu olarak yazılabildiğinden, bir bileşenin iki fazdaki kimyasal potansiyelinin eşitliği, bu iki fazın konsantrasyonlarını birbirine bağlar.

Örneğin a ve b ile adlandırılan iki ayrı fazdan oluşan bir sistemde denge halinde birinci bileşen için yazılan

$$\mu_{1a} = \mu_{1b} \quad (18)$$

$$(\mu_{1a}^0)_x + RT \ln X_{1a} = (\mu_{1b}^0)_x + RT \ln X_{1b} \quad (19)$$

eşitliğinden X_{1a} biliniyorsa X_{1b} ; X_{1b} biliniyorsa X_{1a} hesaplanabilir. Öyleyse fazlardan biri içinde birinci bileşenin konsantrasyonu biliniyorsa, öbüründeki konsantrasyon ona bağlı olarak hesaplanabilir. Fazlar arasında dağılan bütün bileşenler için aynı şeyler söylenebilir.

Eğer sistem a, b, c gibi üç fazdan oluşuyorsa, birinci bileşen için fazlar dengede iken $\mu_{1a} = \mu_{1b}$, $\mu_{1b} = \mu_{1c}$ ve $\mu_{1a} = \mu_{1c}$ eşitlikleri yazılabilir. Bunlardan birincisi diğer ikisi yardımı ile elde edilebildiğinden hesaplamalar için iki denklem yeterlidir. Biz birinci ve ikinci denklemleri seçelim. Eğer X_{1a} verilmiş veya serbest olarak seçilmiş ise birinci eşitlikten X_{1b} ve ikinci eşitlikten X_{1c} hesaplanabilir. Demek ki, üç konsantrasyon değişkeninden bir tanesi bağımsız, öbürleri ona bağımlıdır. Dolayısıyla üç fazlı bir sistemde birinci bileşenin konsantrasyonlarından bağımlı olanların sayısı iki tanedir.

Benzer şekilde, sistem a, b, c, d gibi dört fazdan oluşuyorsa, fazlar dengede iken birinci bileşen için $\mu_{1a} = \mu_{1b}$, $\mu_{1b} = \mu_{1c}$, $\mu_{1c} = \mu_{1d}$ ve $\mu_{1a} = \mu_{1c}$, $\mu_{1a} = \mu_{1b}$, $\mu_{1b} = \mu_{1d}$ eşitlikleri yazılabilir. Son üç eşitlik ilk üç eşitlikten elde edilebildiğinden, ilk üçü hesaplamalar için yeterlidir. X_{1a} bağımsız olarak seçildiğinde birinci eşitlikten X_{1b} , ikinciden X_{1c} , üçüncüden de X_{1d} bağımlı değişkenleri hesaplanır. Öyle ise dört fazlı bir sistemde birinci bileşenin bağımlı değişkenlerinin sayısı üç tanedir.

Genel olarak, F fazlı bir sistemde bir bileşenin bağımlı konsantrasyonlarının sayısının F — 1 tane olduğu görülür. Her fazda B bileşen olduğuna göre bütün bileşenlerin konsantrasyonlarından bağımlı olanların sayısı B (F — 1) kadardır.

Fazlar içi ve fazlar arası konsantrasyonları birbirine bağlayan eşitliklerden dolayı bağımlı konsantrasyon değişkenlerinin sayısı F + B (F — 1) tane olur. Bu sayı, sistemde bulunan bütün değişkenlerin sayısından çıkarıldığında, bağımsız olarak değişebilen değişkenlerin sayısı, bir başka deyişle S serbestlik derecesi bulunur. Böylece Gibbs'in faz kuralı

$$S = (F \cdot B + 2) - [F + B \cdot (F - 1)]$$

$$S + F = B + 2 \quad (20)$$

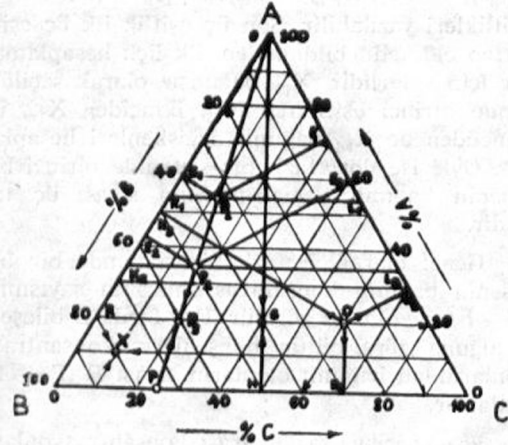
olarak elde edilir.

Eğer bileşenler arasında bir kimyasal reaksiyon varsa, kimyasal denge bağıntısından dolayı bileşen konsantrasyonlarından birisi daha bağımlı hale gelir. Eğer R kimyasal reaksiyon varsa R tane denge bağıntısı olacağından bağımlı bileşen sayısı R olur. Bu durumda B yerine (B - R) almak gereklidir.

Üçlü Diyagramların Çizimi :

Eğer basınç ve sıcaklığın da değiştiğini düşünürsek üç bileşenli, tek fazlı bir sistemde bağımsız değişkenlerin sayısı Gibbs'in Faz Kuralına göre $S = B + 2 - F = 3 + 2 - 1 = 4$ olur. Dört bağımsız değişkeni, düzlemde ve uzayda göstermek mümkün olmadığından sıcaklık ve basınç değişkenleri sabit tutularak serbestlik derecesi 2'ye indirgenir. İki bağımsız değişken olarak üç bileşenden ikisinin konsantrasyonu seçilir. Üçüncü değişken, seçilen ikisine bağlı olarak matematiksel ve grafiksel yöntemlerle bulunur.

Üçlü diyagramların çizimi için önce bir eşkenar üçgen çizilir veya üçgen grafik kâğıtlarından faydalanılır. Eşkenar üçgenin her bir köşesine bir bileşen saf olarak yerleştirilir. Eşkenar üçgenin kenarları 4,5, 10 veya 100 eşit parçaya bölünerek (Şekil 1) de görüldüğü gibi bileşenlerin kütle yüzdeleri yazılır. Aynı diyagramlar mol kesrine göre de çizilebilir.



Şekil 1

A, B ve C bileşenlerinin yüzdesi (Şekil 1) de görüldüğü yönde artmaktadır. Yani A bileşeninin yüzdesi BC kenarına paralel doğrularla, B bileşeninin yüzdesi AC kenarına paralel doğru-

larla, C bileşeninin yüzdesi ise AB kenarına paralel doğrularla değişir. BC ye paralel bir doğru üzerinde A'nın yüzdesi, AC ye paralel bir doğru boyunca B'nin yüzdesi ve AB kenarına çizilen bir paralel doğru üzerinde C'nin yüzdesi değişmez.

Kenarlar üzerinde her noktada yalnızca bu kenarın köşelerindeki saf maddelerin ikili karışımları vardır. Kenarlar üzerinde her noktada, karşılıklarında bulunan bileşenin yüzdesi sıfırdır. Örneğin (Şekil 1) de H_1 noktasında $A = \% 0, B = \% 30, C = \% 70$ H_2 noktasında $A = \% 29, B = \% 0, C = \% 71$; H_3 noktasında $A = \% 49, B = \% 51, C = 0$ oranında bulunmaktadır. H_1 noktasında bileşenlerin yüzdeleri ile bu noktanın B ve C köşelerine olan uzaklıkları arasında

$$BH_1/CH_1 = C/B \quad (21)$$

oranı vardır. Kütle yüzdelерinin oranı ile kütlelerin birbirine oranının aynı olduğu unutulmamalıdır. Böylece

$$C/B = m_C/m_B \quad (22)$$

yazılabilir. Yine son iki eşitlikten

$$BH_1/CH_1 = m_C/m_B \quad (23)$$

ele geçer. BH_1 ile CH_1 her zaman grafikten bulunabileceğinden kütle oranı kolaylıkla elde edilebilir. H_2 , H_3 ve kenarlar üzerinde alınan her nokta için benzer oranlar yazılabilir.

Üç bileşen her oranda birbirleriyle karışırsa yani sistem, her bileşimde tek fazlı ise gerekli hesaplamalar için (Şekil 1) deki grafik yeterlidir. Eğer sistem çok fazlı olabiliyorsa, denge halinde fazların bileşimleri deneysel olarak bilinmelidir. Bu bileşimler üçlü diyagramlarda işaretlenir. Örneğin X ile gösterilen ve kütle yüzdesi $A = \% 10, B = \% 80, C = \% 10$ olan bir bileşim, A, B ve C'nin yüzdelерini gösteren ve karşılıklarındaki kenarlara paralel olan doğrular yardımı ile işaretlenmiştir. Bu şekilde bütün analiz sonuçları üçlü diyagram üzerinde işaretlenip aynı özelliği sağlayan noktalar birleştirilerek fazlar arası denge eğrileri elde edilir. Bu eğriler yardımı ile gerekli hesaplamalar kolaylıkla yapılır.

Üçlü diyagram içinde 0 noktası ile temsil edilen bir sistemin bileşimi iki şekilde bulunabilir. Birincisi, diyagram içinde bileşimi verilen bir sistemin X ile gösterilmesinde yapılan işlemin tam karşılığı yapılır. O noktasından kenarlara paraleller çizilerek yüzdelер okunursa bileşiminin $A = \% 20, B = \% 20, C = \% 60$ olduğu görülür. İkincisi, O noktasından kenarlara inilen dikme uzunluklarının üçgenin yüksekliğine oranlanması yoludur. Geometrik olarak ispatlanabilir ki, $AH = OH_1 + OH_2 + OH_3$

eşitliği vardır. Dikme uzunluklarının, yüksekliğe oranları, dikme inilen kenarların karşısındaki köşelerde bulunan bileşenlerin yüzdelerini verirler. Bunlar;

$A = OH_1/AH$, $B = OH_2/AH$, $C = OH_3/AH$ şeklinde gösterilebilir. (Şekil 1) den yükseklik ve dikler cetvelle ölçülüp mm olarak bulunan uzunlukların oranından

$A = 17/87 = 0,20 = \% 20$, $B = 17/87 = 0,20 = \% 20$, $C = 52/87 = 0,60 = \% 60$ elde edilir. Eğer eşkenar üçgenin geometrik özelliklerinden çıkarsak yine aynı sonucu elde ederiz.

(Şekil 1) deki H noktasında $B = \% 50$ ve $C = \% 50$ dir. Eğer $B + C$ karışımına A eklenmeye başlanırsa, karışım içinde B ve C nin yüzdeleri düşer, fakat bu yüzdelerin oranı her zaman aynıdır. A ilâvesi ile B/C oranının sabit kaldığı noktaların geometrik yeri HA, yani üçgenin yüksekliğidir. G noktasında $A = \% 20$ ve $B + C = \% 80$ dir. B + C karışımında $B = \% 40$, $C = \% 40$ olmalıdır. H noktasında $A = 0$, A noktasında ise $B + C = 0$ olur. A ilâvesi ile A nın kütle yüzdesi H dan G ye doğru artarken B + C nin kütle yüzdesi A dan G ye doğru artar. O halde;

$AG/HG = (B + C)/A$ ve $HB/CH = C/B$ oranları yazılabilir. Ayrıca $A + B + C = 1$ eşitliği bunlara eklenirse A,B ve C yüzdeleri kolaylıkla bulunur.

Aynı kurallar P noktasından çıkıldığında da söylenebilir. P noktası ile temsil edilen B + C karışımına A eklendiğinde B ve C nin yüzdeleri azalmakla birlikte B/C oranı sabit kalmaktadır. P₃ noktası ile temsil edilen sistemin bileşimini

$AR/BR = AP_3/PP_3 = A + B/A = 80/20$,
 $BP/CP = C/B = 25/75$ ve $A + B + C = 1$ eşitliklerinden

$A = \% 20$, $B = \% 60$, $C = \% 20$ olarak hesaplanır.

P₁ ve P₂ noktaları ile temsil edilen sistemlerin bileşimleri de benzer yoldan bulunur.

(Şekil 1) de P₁ ve P₂ noktalarından BC kenarına çizilen paraleller ile AB ve AC kenarlarına çizilen diklerin bu kenarları kestiği noktalar işaretlenmiştir. Birinci ve ikinci Tales teoremleri kullanılarak

$$AP_1/AP_2 = P_1K_1/P_2K_2,$$

$$AP_1/AP_2 = P_1L_1/P_2L_2 \quad (26)$$

$$P_1K_1/P_2K_2 = P_1L_1/P_2L_2 \quad (27)$$

eşitliği yazılır. Benzer şekilde

$$AP_1/AP_2 = P_1E_1/P_2F_2,$$

$$AP_1/AP_2 = P_1F_1/P_2F_2 \quad (28)$$

eşitlikleri ve buradan da

$$P_1/AP_2 = P_1K_1/P_2K_2 =$$

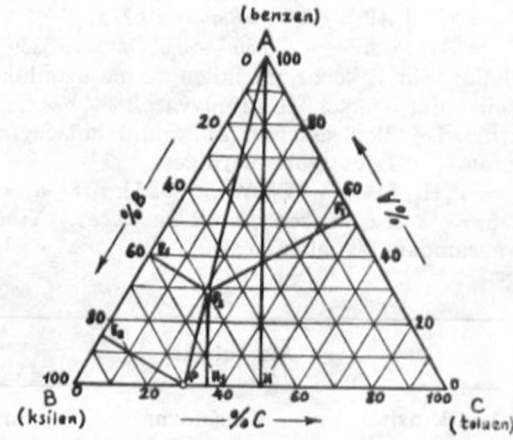
$$P_1L_1/P_2L_2 = P_1E_1/P_2F_2$$

eşitliği yazılır. Buradan amaca göre bir eşitlik seçilip hesaplama yapılır.

Benzen - Ksilen - Toluen Sistemi :

Bu üç sıvı birbiri ile her oranda karışmaktadır. Bu sebeple köşelerinde benzen ksilen ve toluen bulunan üçlü diyagram içinde her nokta ile temsil edilen sistem tek fazlıdır.

Şimdi, kütlece % 30 toluen ihtiva eden $m_1 = 50$ kg ksilen + toluen karışımına $m_2 = 20$ kg benzen ilâve edildiğinde ele geçen sistemin bileşimini diyagram yardımı ile bulalım.



Şekil 2

Diyagram çizmeden bu bileşimi bulmak kolaydır. Eğer elimizde bu karışıma ait üçlü diyagram varsa iş daha da kolaylaşır. (Şekil 2) de bu diyagram çizilmiştir. Başlangıç karışımının bileşimi BC kenarı üzerinde P noktası ile verilmiştir. Karışıma benzen eklendiğinde elde edilen sistemin bileşimi, ksilenin kütlesinin toluenin kütlesine oranının sabit kaldığı sistemlerin temsil edildiği noktaların geometrik yeri üzerinde bulunmalıdır. Bu geometrik yer PA doğrusudur ve aranan nokta bu doğru üzerinde olmalıdır.

Aranılan P₁ noktasının PA nın neresinde bulunduğu, eldeki verilerden kolaylıkla bulunur. Bu maksatla karışımın toplam kütlesi AP doğrusunun boyu ile, ksilen + toluen karışımının kütlesinin de AP₁ doğrusunun boyu ile orantılı olduğu düşünülerek

$AP_1/AP = m_1/(m_1+m_2)$
yazılır. Eğer bilinen m_1 ve m_2 değerleri yerine yazılırsa

$AP_1/AP = 50/70 = 5/7$ elde edilir. Öyleyse AP doğrusunun içten 5/7 oranında bölersek aranan P_1 noktasını buluruz.

Bulunan P_1 noktası ile temsil edilen sistemin bileşimi üçlü diyagramlardan okunursa yaklaşık olarak A = % 29, B = % 49 C = % 22 olarak bulunur.

Eğer P_1 noktasının bileşimini kesin olarak bilmek istersek, eşkenar üçgende geometrik bağıntılardan yararlanabiliriz. APH dik üçgeninden

$AP = \sqrt{PH^2 + AH^2}$
yazılır. Eğer üçgenin bir kenarına a dersek $AH = a \sqrt{3}/2$, $PH = 0,2 a$ (grafikten) olduğu görülür. Bu değerler yerine konulduğunda $AP = \sqrt{(3/4) a^2 + 0,04a^2} = a \sqrt{0,75 + 0,04} = a \sqrt{0,79} = 0,88a$

bulunur. Diğer taraftan şekle bakarak $AP_1 = (5/7) AP = (5/7) 0,88a = 0,627a$
 $PP_1 = AP - AP_1 = (0,880 - 0,627)a = 0,253a$ bulunur. Şimdi kenarlara inilen dikme uzunluklarını bulup yüksekliğe oranlayarak P_1 noktası ile temsil edilen sistemin bileşimini bulacağız. Bunun için Tales teoremlerinden $A = P_1H_1/AH = PP_1/AP = 0,253a/0,880a = 0,286 = \% 28,6$ benzen olarak ele geçer. Yine diyagramdan faydalanılarak

$EP = BP$. $\sin 60 = 1/2 \cdot \sqrt{3} \cdot 0,3a = 0,3 \cdot \sqrt{3} (a/2) = 0,3 AH$ $E_1P_1/EP = AP_1/AP$,
 $E_1P_1/0,3 AH = AP_1/AP$
eşitliklerinin yazılabileceği görülerek
 $C = E_1P_1/AH = 0,3 AP_1/AP = 0,3 (0,627a)/0,880a = 0,214 = \% 21,4$ toluen bulunur. A + B + C = 1 olması gerektiğinden
 $B = 1 - 0,286 - 0,214 = 0,50 = \% 50$ ksilen olarak bulunur.

Bu tip diyagramlar daha çok distilasyon işlemlerinde kullanılır.

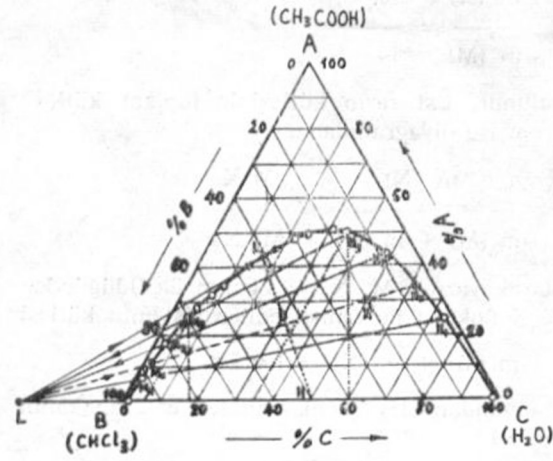
Asetik Asit - Kloroform - Su Sistemi :

Kloroform ile su çok az miktarda karıştığı yahut pratikçe hiç karışmadığı halde, asetik asit hem kloroform hem de su ile her oranda karışabilmektedir. Kloroform ile su yanyana bulunduklarında kloroform altta su üstte olarak iki ayrı faz oluşur. Kloroformun altta toplanmasının sebebi yoğunluğunun suyunkinden büyük olmasıdır. İki fazdan oluşan sisteme eklenen asetik asit fazlar arasında dağılır. Her iki fazda asetik asidin kimyasal potansiyelleri eşit olduğunda dağılıma dengesi kurulur. Asetik asit miktarı arttıkça fazlardaki konsantrasyonu da artar ve daha fazla eklendiğinde sistem tek fazlı hale gelir. Aşağıda her iki faz için 1 atm ve 18°C da asetik asit, kloroform ve suyun konsantrasyonları kütle yüzdeleri olarak verilmiştir.

Alt Tabaka			Üst Tabaka		
Asetik asit	Kloroform	Su	Asetik asit	Kloroform	Su
0	99,01	0,99	0	0,84	99,16
6,77	91,85	1,38	25,10	0,21	73,69
17,72	80,00	4,28	44,12	7,30	48,58
25,75	70,13	4,12	50,18	15,11	34,71
27,65	67,15	5,20	50,56	18,33	31,11
32,08	59,99	7,93	49,41	25,20	25,39
34,61	55,81	9,58	47,87	28,85	23,28

Tabloda verilen her satır birbiri ile dengede bulunan tabakaların bileşimini göstermektedir. Bu bileşimleri temsil eden noktalar üçlü diyagramda işaretlenir ve birleştirilirse (Şekil 3) deki eğri elde edilir. Eğri üzerinde birbiri ile dengede olan alt ve üst tabakaların bileşimlerini temsil eden noktalar birleştirilirse, birbirine paralel olmayan doğrular elde edilir. Bu doğrular üzerinde alınan her noktanın temsil ettiği sistem iki fazdan oluşmuş olup her iki fazın bileşimi birleştirilen noktalarla gös-

terilir. Bu doğrulara denge doğruları denir. Bu denge doğrularının orta noktaları ile temsil edilen sistemlerde, her iki fazın kütleleri birbirine eşittir. Bu orta noktaların geometrik yeri bir doğru olup, bu doğru asetik asidin kloroform ve su içindeki doygunluk eğrilerinin uzantısı ile bir K noktasında kesişir. (Şekil 3) de geometrik yer HK doğrusudur. K noktasında her iki fazın bileşimi aynıdır. K noktasının bileşimi diyagramdan A = % 43 CH_3COOH , B = % 42 $CHCl_3$, C = % 15 H_2O olarak bulunur.



Şekil 3

Denge eğrisinin üst bölgesinde tek faz vardır. Sıcaklık 18°C basınç 1 atm olarak sabit tutulduğunda tek fazlı bölgedeki bağımsız değişken sayısı yahut serbestlik derecesi $S = B - F = 3 - 1 = 2$ bulunur. Bu iki bağımsız değişken üç bileşenden ikisinin konsantrasyonu olarak alınır.

Eğrinin alt kısmında ise faz sayısı 2 olduğundan $S = B - F = 3 - 2 = 1$ olarak bulunur. Burada bağımsız değişken olarak herhangi bir fazdaki bileşenlerden birinin konsantrasyonu seçilir. Doygunluk eğrisi ve denge doğruları yardımı ile diğer konsantrasyonlar hesaplanabilir.

Denge doğrularının uzantıları BC kenarı doğrultusunda bir L noktasında kesişirler. L noktasından denge eğrisine çizilen teğet K kritik noktasında eğriye değer. Eğer kloroform fazındaki asetik asit konsantrasyonu $A = \% 26$ CH_3COOH olarak verilirse bu konsantrasyon değerinden BC ye çizilen paralel doğrunun asetik asidin kloroform içindeki BK çözünürlük eğrisini kestiği M_3 noktası bulunur. Bu noktadan alt tabakadaki diğer konsantrasyonların değeri $B = \% 70$ CHCl_3 , $C = \% 4$ H_2O olarak diyagramdan okunur. L noktası ile M_3 birleştirildiğinde N_3 noktası bulunur. N_3 noktası yukarıda bileşimi verilen M_3 noktası ile dengede olan sistemin temsili olup, bu sistemin bileşimi diyagramdan $A = \% 50$ CH_3COOH , $B = \% 15$ CHCl_3 , $C = \% 35$ H_2O olarak bulunur. Öyleyse yukarıda da söylediğimiz gibi heterojen bölgede fazlardan biri içinde verilen herhangi bir bağımsız konsantrasyon yardımı ile diğer 5 konsantrasyon hesaplanmış oluyor. Öyleyse 6 konsantrasyon değişkeninden 5 tanesi bağımlı bir tanesi bağımsızdır.

Denge doğrularının kesim noktası her zaman çizimle gösterilemez. Eğer doğruların eğimleri çok küçükse L noktası diyagramın çok uza-

ğına düşer. LB doğru parçasının uzunluğu geometrik yoldan hesaplanabilir. LM_3N_3 denge doğrusunu göz önüne alalım. M_3 noktasındaki A ve C nin yüzdeleri a_1, c_1 ; N_3 noktasındaki ise a_2, c_2 uzunlukları ve $LB = 1$ ile gösterilirse (Şekil 3) den Tales teoremlerine göre :

$$\frac{LM_3}{LN_3} = \frac{1 + c_1}{1 + c_2} \quad \text{ve} \quad \frac{LM_3}{LN_3} = \frac{a_1}{a_2}$$

yazılır. Buradanda

$$\frac{1 + c_1}{1 + c_2} = \frac{a_1}{a_2}$$

$$1 = \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_2 - a_1}$$

bulunur. Böylece birbiri ile dengede bulunan iki ayrı fazı temsil eden noktalar bilindiğinde $1 = LB$ uzunluğu hesap edilir. Örnek aldığımız noktaların bileşimleri yardımı ile bu uzunluk :

$$1 = \frac{26.35 - 50.4}{50 - 26} = 29 \text{ mm}$$

olarak bulunur. Kütle yüzdelerinin 0,01 değeri diyagramda 1 mm ile gösterildiğinden sonuç mm olarak bulunmuştur. Eğer bu uzunluk cetvelle ölçülürse yaklaşık olarak aynı sonuç elde edilir.

Denge doğrularının su fazından kloroform fazına doğru düşüşü, su fazında kloroform fazına göre daha fazla asetik asit çözündüğünü gösterir. Bu durumda kloroform fazında bulunan asetik asit su ile kolaylıkla ekstrakte edilebilir.

Şekil 3 den asetik asidin su ve kloroform arasındaki dağılma katsayısı bulunabilir. M_3 ve N_3 noktalarındaki asetik asidin mol kesirlerini X_1 ve X_2 ile gösterirsek, sıvı fazdaki mol kesirlerine bağlı olarak yazılan asetik asidin kimyasal potansiyelleri denge halinde eşit olmalıdır. Buradan K dağılma katsayısı veya Nernst dağılma kanununun mol kesirlerinin oranı olarak

$$\mu_1 = \mu_2$$

$$(\mu_1^0)_x + RT \ln X_1 = (\mu_2^0)_x + RT \ln X_2 \quad (32)$$

$$\frac{X_2}{X_1} = \exp \left[\frac{(\mu_1^0)_x - (\mu_2^0)_x}{RT} \right] = k = \text{sabit}$$

şeklinde yazılabildiği görülür. Mol kesrinin tanımından ve kütle yüzdeleri oranının kütle oranına eşit olmasından

$$k = \frac{x_2}{x_1} = \frac{a_2}{a_1} \quad (33)$$

yazılır. a_1 ve a_2 , M_3 ve N_3 noktaları ile temsil edilen fazlarda asetik asidin kütle yüzdeleridir. Grafikten yaklaşık olarak okunan a_2 ve a_1 değerleri yerine konursa dağılma sabiti için

$$k = 50/26 \cong 2$$

bulunur. Öyleyse asetik asit su fazında kloroform fazından iki defa daha fazla çözünmektedir. Ekstraksiyon üzerinde burada daha fazla durmayacağız.

Örnek olarak % 60 asetik asit ihtiva eden 50 kg lık asetik asit kloroform karışımına, 50 kg su ekleyerek bir sistem hazırlayalım. Karışım iyice çalkalanıp kendi haline bırakılırsa, iki fazın ayrıldığı görülür. Diyagramdan alt ve üst fazların bileşimini ve su fazına geçen asetik asit miktarını hesaplayabiliriz.

Yukardaki verilerden heterojen karışımda her bir bileşenin kütlesi $A = 0,60 \cdot 50 = 30$ kg CH_3COOH , $B = 50 - 20 = 20$ kg CHCl_3 ve $C = 50$ kg H_2O olarak hesaplanır. Bileşenlerin kütle yüzdelerinin ise $A = \% 30$ CH_3COOH , $B = \% 20$ CHCl_3 ve $C = \% 50$ H_2O olacağı hemen görülür. Bu sistem (Şekil 3) deki diyagramda heterojen bölgede X noktası ile temsil edilir. X noktası L ile birleştirildiğinde elde edilen denge doğrusu; asetik asidin kloroform içindeki doygunluk eğrisini M_x , asetik asidin su içindeki doygunluk eğrisini de N_x noktalarında keser. O halde X noktası ile temsil edilen heterojen karışım, bileşimleri M_x ve N_x ile temsil edilen iki fazdan oluşmuştur. M_x ve N_x noktalarından sıra ile alt (kloroform) tabakanın ve üst (su) tabakanın bileşimleri;

alt tabaka (M_x) : $A = \% 11$ CH_3COOH ,
 $B = \% 87$ CHCl_3 : $C = \% 2$ H_2O

üst tabaka (N_x) : $A = \% 34$ CH_3COOH ,
 $B = \% 4$ CHCl_3 , $C = \% 62$ H_2O
olarak bulunur.

Şimdi su fazına geçen asetik asit miktarını hesaplayalım. Alt tabakanın, yani yoğunluğu büyük olan kloroform fazının kütlesi N_x , üst tabakanın, yani yoğunluğu küçük olan su fazının kütlesi ise M_x noktasında sıfırdır. Öyleyse kloroform fazının kütlesi N_x den X e doğru, su fazının kütlesi ise M_x den X e doğru artar. m (M) ve m (N) sırayla alt ve üst tabakaların yani kloroform ve su fazlarının kütleleri ise, diyagramdan

$$\frac{m(N)}{m(M)} = \frac{M_x X}{N_x X} \quad (34)$$

yazılır. Eğer cetvelle ölçülürse $M_x X = 60$ mm, $N_x X = 14$ mm bulunur. Bu değerler (34) bağıntısında yerine yazılırsa

$$\frac{m(N)}{m(M)} = \frac{60}{14}$$

bulunur. Üst fazın kütlelerinin toplam kütleyle oranı ise diyagramdan

$$\frac{m(N)}{m(M) + m(N)} = \frac{M_x X}{M_x N_x}$$

olarak yazılır. $M_x N_x = 74$ mm ölçüldüğünden ve X noktası ile temsil edilen sistemin kütlesi

$$m(M) + m(N) = 100 \text{ kg}$$

olduğundan (35) denkleminde üst tabakanın kütlesi

$$\frac{m(N)}{100} = \frac{60}{74}$$

$$m(N) = (60/74) \cdot 100 = 81,1 \text{ kg}$$

olarak bulunur.

Bu kadar kütleyle sahip ve N_x noktası ile temsil edilen üst tabakanın daha önce bulunan bileşiminden m (A) ile gösterilen asetik asidin kütlesi

$$m(A) = \frac{34}{100} \cdot m(N)$$

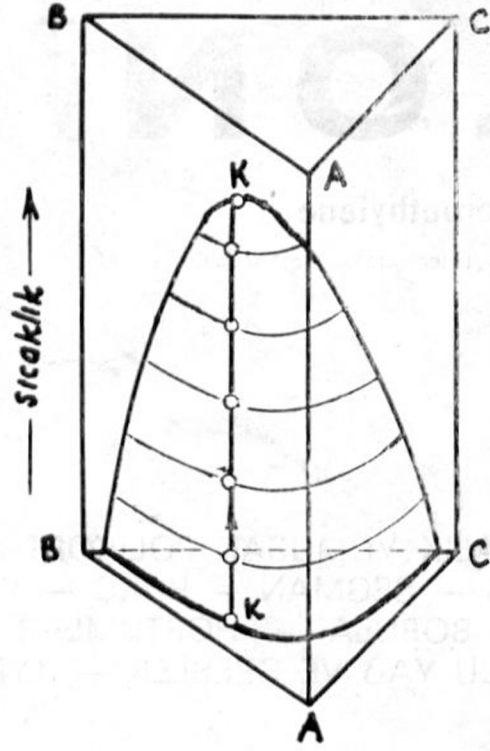
$$= \frac{34}{100} \cdot 81,1 = 27,6 \text{ kg}$$

olarak hesaplanır. Demekki kloroform fazından su fazına geçen asetik asit miktarı 27,6 kg kadardır.

Kloroform fazında geride kalan asetik asit miktarı ise toplam asetik asit miktarı 30 kg olduğundan $30,0 - 27,6 = 2,4$ kg kadardır. Kloroform fazının yani üst tabakanın toplam kütlesi ise $100,0 - 81,1 = 18,9$ kg dır.

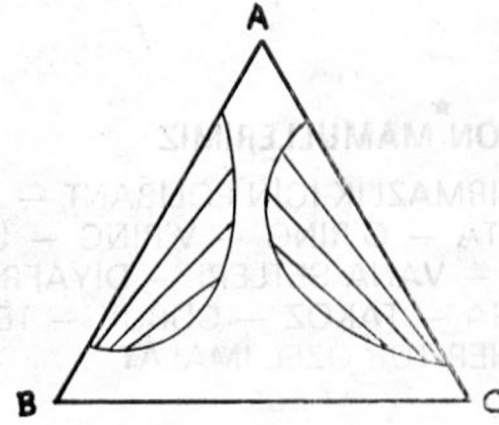
Böyle bir sistemde sıcaklığı değiştirirsek (Şekil 4) ile temsil edilebilen bir diyagram elde edilir. Üçgen prizmanın taban kenarları, bileşim eksenini, yüksekliği ise sıcaklık eksenini göstermektedir. Sıcaklık arttıkça B ile C arasındaki kısmi çözünürlük artar ve heterojen bölge daralmaya başlar. (Şekil 4) ile gösterilen diyagramın taban üzerindeki izdüşümü (Şekil 5) ile gösterilmiştir. K kritik noktası sıcaklık yükseldikçe BC kenarına doğru kayar ve belli bir sıcaklıkta BC kenarı üzerine düşer ki, bu sıcaklıktan sonra üç sıvı her oranda homojen olarak karışabilir.

Sıcaklık yükseldikçe benzer bazı sistemlerde daha karışık durumlarla karşılaşılabilir. Burada bunlara değinmeyeceğiz.

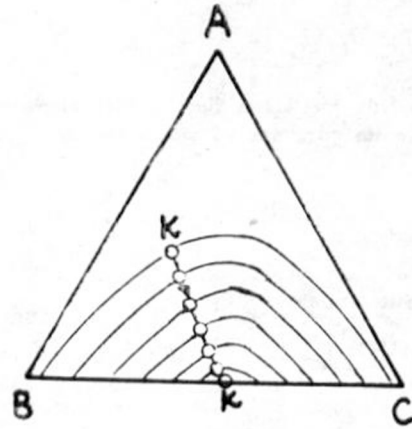


Şekil 4

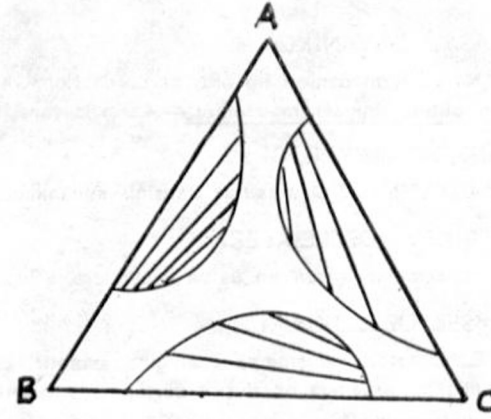
Diğer taraftan A'nın B ve A'nın C ile kısmen, B'nin C ile her oranda karıştığı sıvılarda (Şekil 6) da görüldüğü gibi her iki ayrı heterojen bölge vardır. Her üç bileşenin ikiye ikiye kısmen karışması halinde ise (Şekil 7) de görülen üç heterojen bölgeli diyagramlar elde edilir. Bazen bu heterojen bölgeler üst üste binerler ve daha karışık sistemler elde edilir. Bu diyagramlardan da faydalanma yolları yukarıda anlatıldığı gibidir.



Şekil 6



Şekil 5



Şekil 7

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI

"Kalite Belgesi,,

ALINIZ, ARAYINIZ.