

KM-380 KİMYA MÜHENDİSLİĞİ LABORATUVARI I

SIVI-SIVI FAZ DENGESİ
(ÜÇ BİLEŞENLİ SİSTEMLERDE)

Deney No : 3a

AMAÇ

Çalışmanın amacı üç bileşenli sistemlerin sıvı-sıvı faz diyagramının incelenmesidir. Bu amaçla, **deneyde birbiriyle kısmen karışan üç bileşenli sıvı sistemleri** (ikisi birbiri ile karışmayan veya kısmen karışan ve üçüncüsü diğer ikisi içerisinde tam karışan) için **çözünürlük eğrisi ve faz dengesi çalışılacaktır.**

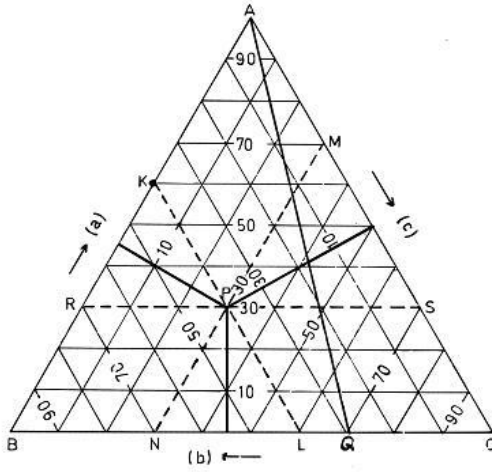
Kuramsal Temeller

Üç bileşenli sistemlerin serbestlik dereceleri içerdikleri fazların sayılarına bağlı olarak değişir. Buna göre 1, 2 ve 3 fazlı bölgelerde serbestlik dereceleri Gibbs'in faz kuralından sırasıyla 4, 3 ve 2 olarak bulunur. Bu sistemlerde sıcaklık, basınç ve üç bileşenden herhangi ikisinin değişimi bağımsız değişkenleri oluşturmaktadır. Bu durumda bir fazlı bölgeleri iki boyutlu uzayda, iki fazlı bölgeleri üç boyutlu uzayda ve üç fazlı bölgeleri ise dört boyutlu uzayda çalışmak/çizmek gerekir. Çizim zorluğundan dolayı, üç bileşenli faz diyagramları genellikle sabit basınç ve sıcaklıkta çizilir. Dış etkilerin sabit tutulduğu sistemlerde serbestlik dereceleri 2 eksiltiyle 1, 2 ve 3 fazlı bölgelerde sırasıyla 2, 1 ve 0 olarak bulunur. Serbestlik derecesinin 2 olduğu bir homojen karışımın konumu bileşenlerden herhangi ikisinin derişimi verilerek belirtilebilirken, iki fazlı bölgelerde bileşenlerin yalnızca birinin derişiminin seçilmesi ile belirtilir. Üç fazlı bölgelerdeki sistemlerin serbestlik derecesi sıfır olduğu için hiç bir değişken serbest olarak verilemez.

Sabit basınç ve sıcaklıkta üç bileşenli sistemlerin faz diyagramlarını iki boyutlu uzayda yani bir düzlem üzerine çizmek için eşkenar üçgen ya da ikizkenar üçgen (dik açılı) şeklinde grafik çizimlerinden faydalanılabilir. Denge ilişkilerinin oluşturulması ve yorumlanmasında sıkça eşkenar üçgen çizimlerinden faydalanılır ("Roozeboom" diyagramları).

Sabit basınç ve sıcaklıkta, eşkenar üçgenin her bir köşesine bir bileşen saf olarak yerleştirilir ve üçgenin her bir kenarı 100 eşit parçaya bölünerek bileşenlerin yüzdesi **mol veya ağırlık** cinsinden ifade edilebilir (Şekil 1). Üçlü sistemin A, B ve C maddelerinden oluştuğu durumda üçgenin A, B ve C diye simgelenen köşeleri sırasıyla saf (% 100) A, B ve C maddelerini göstermektedir. Saf bileşenin olduğu köşe noktasından uzaklaştıkça o bileşenin konsantrasyonu azalır. Eşkenar üçgen etrafında saat yönünde ilerledikçe okun arkasında kalan bileşenin konsantrasyonu azalır, okun karşısında kalan bileşenin konsantrasyonu artar. Eşkenar üçgenin her hangi bir kenarı iki bileşenli sistemi temsil etmektedir. Buna göre eşkenar üçgenin AB kenarı; üzerinde A ve B bileşenlerinin karışımını, BC kenarı; B ve C bileşenlerinin karışımını, CA kenarı; C ve A bileşenlerinin karışımını göstermektedir. Bu karışımlar homojen veya heterojen olabilirler. Eşkenar üçgenin içindeki herhangi bir nokta/karışım üç bileşen içermektedir. Bu karışımların mol yüzdeleri veya kütle yüzdeleri eşkenar üçgenin derecelendirilmiş kenarları üzerinde **Şekil 1'de** verildiği gibi gösterilir. Örneğin AB doğrusu üzerinde yer alan K noktası % 60 A ve % 40 B iki bileşenli sistemi göstermektedir. Çizimde yer alan "P" noktası üç bileşenli sistem olup karışım içerisindeki bileşenlerin yüzdesi bu noktadan üçgen kenarlarına çizilen paralel doğruların kenarlarını kestiği yerlerden okunarak belirlenir. "B" bileşeninin konsantrasyonu KPL doğrusu ile belirlenebilir ve bu doğru üzerinde "B" bileşeninin konsantrasyonu sabittir. Benzer şekilde, "C" bileşeninin konsantrasyonu MPN doğrusu ile belirlenebilir ve bu doğru üzerinde "C" bileşeninin konsantrasyonu sabittir. Son olarak, "A" bileşeninin konsantrasyonu RPS doğrusu ile belirlenebilir ve bu doğru üzerinde "A" bileşeninin konsantrasyonu sabittir. Buna göre "P" sistemi %30 A, %40 B ve %30 C bileşiminden oluşmaktadır. Eğer "P" noktasından üçgenin kenarlarına dik doğrular çizilirse (Şekil 1 katı kalın doğrular), çizilen bu üç dik doğrunun toplamı üçgenin yüksekliğine (h) eşittir. Eğer üçgen yüksekliği h=1.0 olarak alınırsa bu doğru uzunlukları bileşenlerin mol

(kütle) kesirlerini ifade eder. Yani "P" noktasından üçgenin tepe noktasının karşısında bulunan kenara çizilen dik doğru uzunluğu tepe noktasını temsil eden bileşenin mol (kütle) kesrini verir.



Şekil 1. Üç-bileşenli sistem için eşkenar üçgen gösterimi

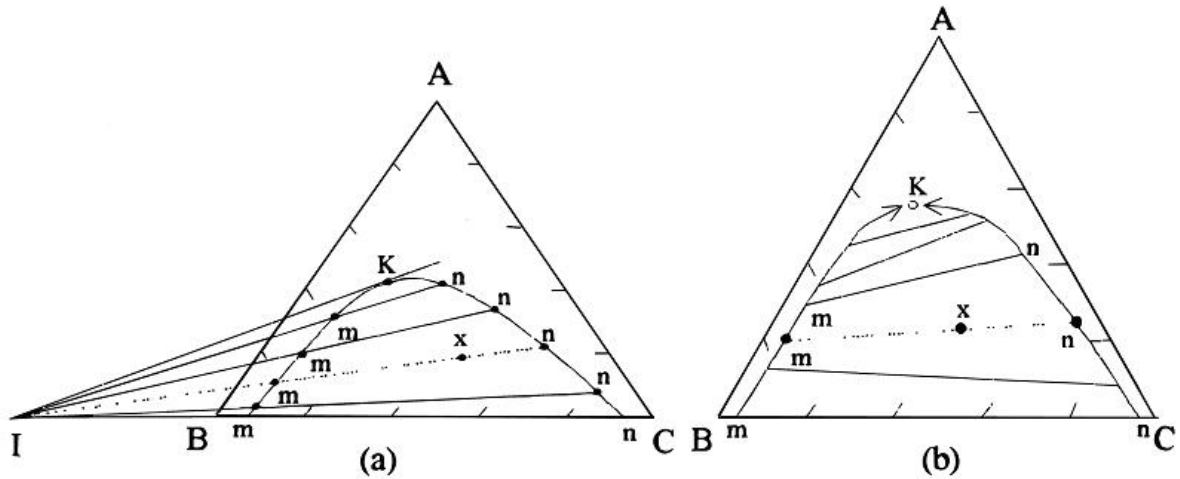
karışıma ilave edilmesiyle bu iki bileşenin birbiri içerisindeki çözünürlüğü arttırılabilir. Karışan bileşenlerin birbiri içindeki çözünürlükleri değiştikçe faz diyagramlarının şekilleri de değişmektedir (Şekil 2).

Üçgenin BC kenarı üzerinde görünen *m* noktaları C bileşeninin B bileşeni içerisindeki çözünürlüğünü, *n* noktaları B bileşeninin C bileşeni içerisindeki çözünürlüğünü göstermektedir. Sabit basınç ve sıcaklıkta B ve C sıvılarının teşkil ettiği iki-sıvı fazlı sisteme eklenen A bileşeni, B ve C içerisinde çözünür. A bileşeni ilavesi ile B'nin çözücü olduğu durumda bulunan *m* fazının bileşimi *mK* eğrisi boyunca değişirken, C'nin çözücü olduğu *n* fazının bileşimi *nK* eğrisi boyunca değişerek K noktasına ulaşılır. Bu nokta tepe noktası veya izotermal kritik nokta diye isimlendirilir. Bu noktada birbiri ile termodinamik dengede olan iki fazın (*m* ve *n* fazlarının) bileşimleri aynı olur. "*mKn*" eğrisi üzerinde birbiri ile dengede olan fazlar bulunabilir. Bu eğrinin içerisinde daima iki faz ve dışında ise bir faz bulunmaktadır. Birbirleri ile dengede olan *m* ve *n* fazlarını birleştiren *mn* doğrusuna **denge doğrusu** adı verilir. Denge doğruları birbirine paralel olmayan doğrular olup, bu doğrular üzerinde alınan her noktanın temsil ettiği sistem, birbiri ile dengede olan iki sıvı fazı temsil etmektedir. Denge doğrularının uzantıları bazı karışımlar için I noktasında kesişerek (Şekil 2a) bir kutup noktası oluşturduğu halde bazı karışımlar için (Şekil 2b) kutup vermez. Her iki durum içinde denge doğrularının çözünürlük eğrisi ile keştiği noktalar yardımı ile iki sıvı fazın kompozisyonu belirlenir. Denge doğrusu üzerinde yer alan herhangi bir noktada iki fazın birbirine bağlı oranı ise **ters kol ("lever arm rule") kuralı** yardımı ile belirlenir.

Üç bileşenli sistemlerde aşağıda belirtilen özellikler yer almaktadır.

- Bir kenardan diğer kenara çizilen üçgen kenarına paralel olarak çizilen doğru üzerinde, paralel doğrunun karşı köşesinde yer alan bileşenin yüzdesi sabittir. Örneğin RPS doğrusu üzerinde yer alan bütün karışımlarda A bileşeninin miktarı % 30'dur.
- Bir köşe noktası ile karşıt kenarı birleştiren doğru üzerinde her noktada diğer iki bileşenin relatif oranları sabittir. AQ doğrusu üzerinde her noktada yer alan sistemlerde B miktarının C miktarına oranı aynıdır.

Kısmen karışan ve iki çözelti veren üç bileşenli karışımlarda, bileşenlerden ikisi birbiri içinde hiç çözünmedikleri ya da çok az çözündükleri halde, her iki bileşende de çözünür olan üçüncü bileşenin



Şekil 2. Kısmen karışan üç bileşenli karışımların faz diyagramları

- a) Denge doğrularının kesiştiği (kutup noktası veren) faz diyagramı
b) Denge doğrularının kesişmediği faz diyagramı

DENEY TARİHİ GELMEDEN ÖNCE YAPILMASI GEREKENLER:

Programda belirtilen deney tarihinizden önce aşağıda belirtilenleri yapmanız önemli ve gereklidir.

A) İlgili kaynaklarda sıvı-sıvı faz dengesi ve üç bileşenli sistemlerde sıvı-sıvı faz dengesi bölümlerini okuyunuz. Aşağıdaki soruların cevaplarını veriniz.

1. Faz dengesi nedir? Faz dengesinin söz konusu olduğu zaman, fazlar içerisinde yer alan bileşenlerin hangi özellikleri her bir fazda aynıdır.
2. Faz dengesinde bileşenlerin fazlar içerisindeki dağılımı/miktarlarının belirlenmesinde neler etkilidir?
3. Sıcaklık ve basıncın çözünürlük eğrisi üzerine etkisini tartışınız.
4. Fazlar arası dengenin söz konusu olduğu bir kompozisyonda fazların relatif (bağıl) oranını nasıl belirlersiniz.
5. İki bileşenin (B, C) kısmen karıştığı üç bileşenli sıvı sistemlerde, denge doğrularının eğiminin pozitif, negatif ve sıfır olma durumlarının, üçüncü bileşenin (A) fazlar arasındaki dağılımı üzerine etkilerini tartışınız.
6. Tepe noktası nedir?
7. Sıvı-sıvı faz dengesi oluşturabilecek üç bileşenli sistemlere örnekler veriniz.

B) Asetik asit-kloroform-su sistemi ile ilgili aşağıda istenilen bilgileri tamamlayınız ve hesaplamaları yapınız:

- a) Asetik asit- su- kloroform sistemi için EK'te verilen üçgen diyagramdan yararlanınız.
- b) Yürüteceğiniz deneysel çalışma denge doğrularının deneysel olarak oluşturulmasını kapsamaktadır. Bu amaçla, EK2'te verilen denge doğruları üzerinde üç nokta belirleyiniz (P1, P2, P3). Noktaları nasıl seçeceğiniz ile ilgili "Kuramsal Temeller" bölümünden yardım alınız. Belirlenen P1, P2 ve P3 noktalarının bileşimlerini hesaplayınız. "Deney Veri Sayfası"nda verilen **Tablo 1**'i doldurunuz.

C) Deney saatinizden önce aşağıda belirtilenleri hazırlamanız gerekmektedir.

- Çalışacağınız kimyasalların "Material Safety Data Sheet; **MSDS**" bilgisini elde ediniz ve okuyunuz.
- Laboratuvar önlüğü, güvenlik gözlüğü ve eldiven gibi kişisel güvenlik malzemelerinizi getiriniz.
- Kurutma amacıyla laboratuvardaki etüvü çalıştırarak 110°C sıcaklıkta hazır tutunuz.
- DeneySEL çalışmaya başlamadan önce: gerekli olan cam malzemeleri (en az üç adet ayırma, on adet erlen, üç adet büret, iki adet pipet, balon joje, hunisi vb) temin ediniz, temizleyiniz ve kullanıma hazır hale getiriniz.
- Erlenleri etiketlemek üzere etiket veya cam kalemi kullanınız.
- 1 M NaOH çözeltisinden 250 ml hazırlayınız, hazırladığınız balon jöjeye çözeltinin içeriğini, tarihini içeren etiket yapıştırınız.

Çalışma Programı :

Birinci Hafta : a) Teorik tartışma ve çalışma sorularının cevaplanması, b) Deneye başlamadan önce hazırlanması gereken çözünürlük eğrisi ve denge doğrularının kontrol edilmesi ve tartışılması c) Denge doğrularının oluşturulabilmesi için deneySEL çalışma

İkinci İkinci Hafta : a) Denge doğrularının oluşturulması amacıyla yürütülen deneyin hesaplamaları b) Madde denkliği hesaplamaları ve "ters kol kuralı" uygulamaları c) Deney tekrarları

DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu deneyin başarısı deneyin tüm basamaklarında sıvı hacimlerinin tam alınmasına ve titrasyonların dikkatli yapılmasına bağlıdır.

Denge doğrularının oluşturulması

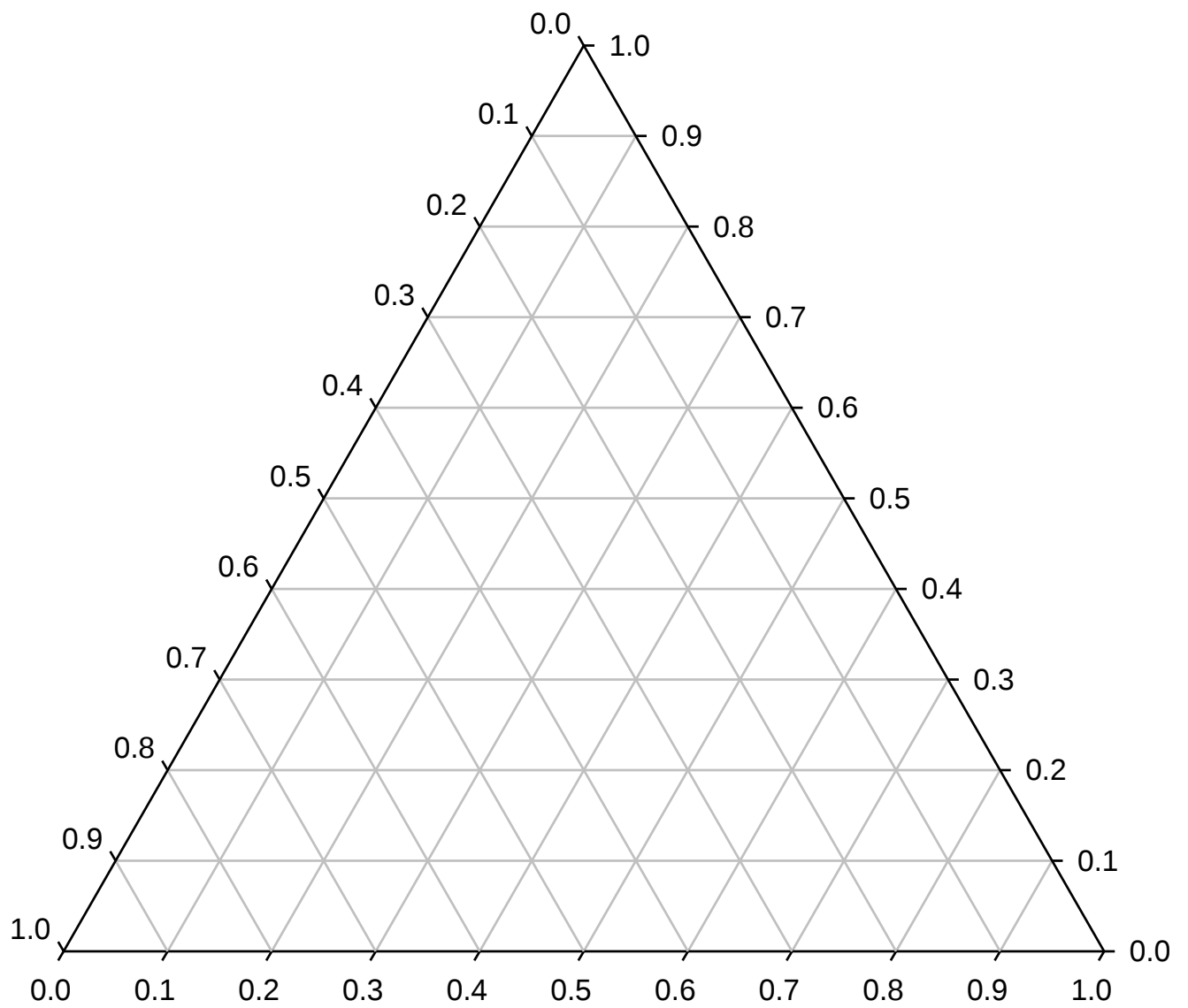
- Belirlediğiniz kompozisyonda (P1, P2 ve P3) su-asetik asit-kloroform karışımlarını toplam 20 ml olarak ayırma hunisinde hazırlayınız.
- Hazırladığınız karışımı iyice çalkalayarak, bileşenlerin fazlar arasında dağılımının dengeye ulaşmasını sağlayınız. Karışımı, iki sıvı fazın birbirinden ayrılması için yeterli sürede (~10-15 dakika) ayırma hunisinde karıştırarak bekletiniz.
- Birbirinden ayırdığınız her iki fazın **hacim ve kütlelerini** ölçünüz ve fazlardaki asetik asit miktarını asit-baz titrasyonu (NaOH, 1 M) yardımıyla belirleyiniz. Asit-baz titrasyonu için 1 ml örnek kullanınız ve emin olmadığınız titrasyon için tekrar yapınız. İndikatör damlatmayı unutmayınız. DeneySEL verinizi "Deney Veri Sayfası"na kaydediniz (Tablo 2).

HESAPLAMALAR ve ÖNERİLER

- DeneySEL çalışma sonucunda bulduğunuz her bir "P" bileşiminin alt ve üst faz asetik asit-su-kloroform bileşimlerini yeni bir üçgen diyagrama yerleştiriniz (aynı üçgen diyagramda çözünürlük eğrisi de bulunmalı). Bu üçgen diyagramı raporunuzun "Bulgular ve Tartışma" bölümünde veriniz. P1, P2 ve P3 sistemlerinin literatürden bulduğunuz birbiri ile dengede olan alt ve üst bileşimlerini aynı üçgen diyagramda göstererek tartışınız.
- Size belirtilen deneySEL yöntem dışında çözünürlük eğrisini elde edebilmek için önereceğiniz farklı yöntem(ler)i raporunuzun "Bulgular ve Tartışma" bölümünde belirtiniz.
- Yürüttüğünüz deneySEL çalışmalar sonucunda bulunan P1, P2 ve P3 bileşimlerine asetik asit için **madde denkliği** yapınız ve **ters kol kuralını** uygulayınız. **Sonuçlarınızı yorumlayınız.**
- "Deney Veri Sayfası"nızı ilgili Öğretim Elemanına imzalatarak raporunuzun "DeneySEL Çalışma" bölümünde veriniz.

KAYNAKLAR

- Daniels, F., & R.A. Alberty, "Physical Chemistry", 4th ed., John Wiley & Sons Co., New York, 1972.
- Levine, I.N., "Physical Chemistry", 3rd ed., Mc Graw Hill, New York, 1988.
- Moore, W.J., "Physical Chemistry", 5th ed., Prentice Hall, London, 1972.
- Chakrabarty, D.K., "An Introduction to Physical Chemistry", Alpha Science International Ltd., 2001.
- Atkins P.W., "Physical Chemistry", 4th Ed., Oxford, 1990.
- Sarıkaya Y., "Fizikokimya", Gazi Kitabevi, Ankara, 1993.



DENEY VERİ SAYFASI

Deney: KM380 Kimya Müh. Lab-I/ 3a-Sıvı-Sıvı Faz Dengesi

/ / 2014

Grup Adı:

Bileşen	A	B	C
Adı	Asetik asit	Kloroform	Su
Yoğunluk (g/cm ³)			
Marka, Safsızlık			

P = atm

T = °C

DENGE DOĞRUSUNUN OLUŞTURULMASI

Tablo 1. Denge doğruları üzerinde seçilen noktalarındaki kompozisyonların oluşturulması

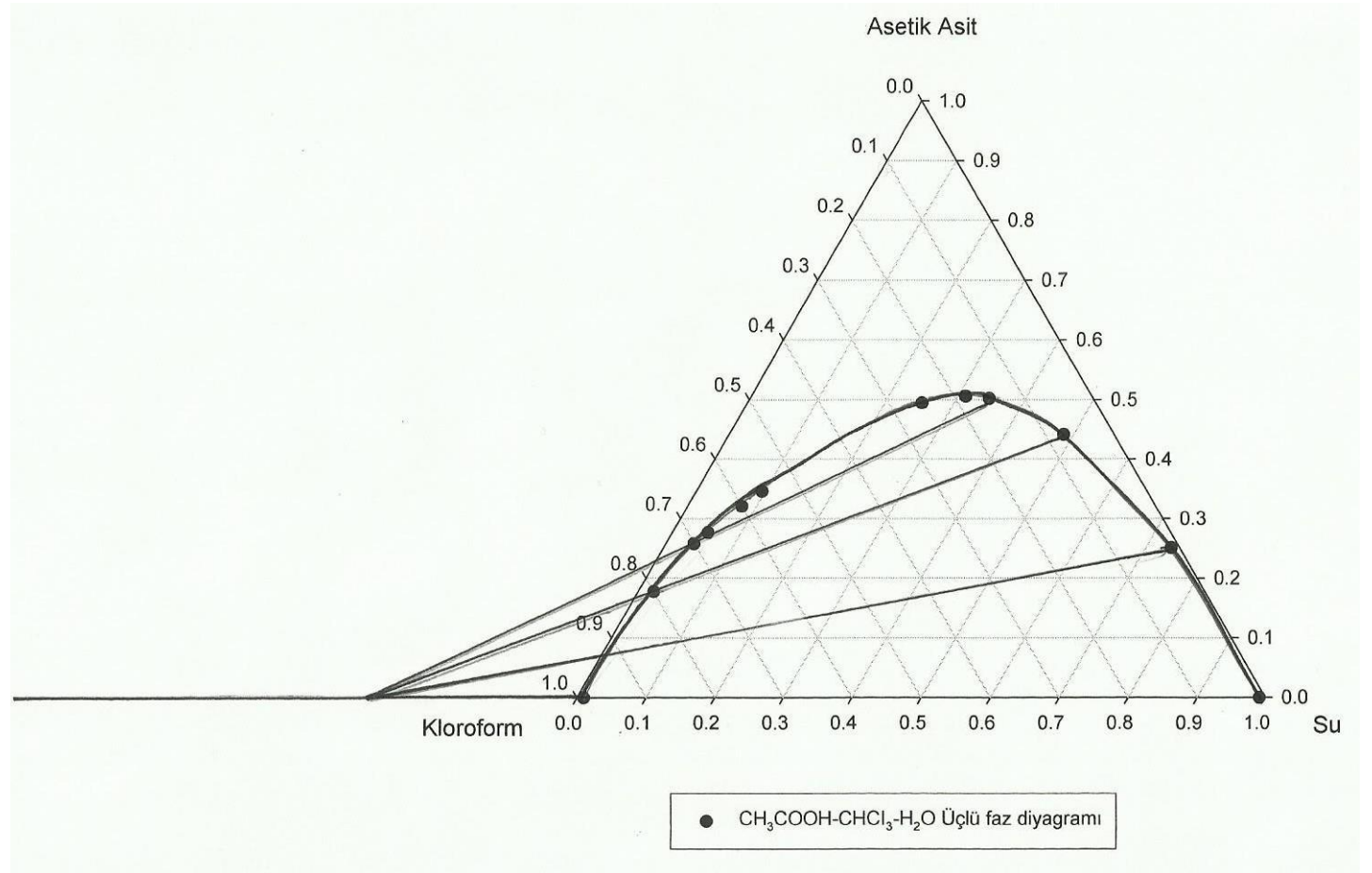
Nokta Adı	Bileşen					
	A		B		C	
	Kütle (%)	Hacim (ml)	Kütle (%)	Hacim (ml)	Kütle (%)	Hacim (ml)
P1						
P2						
P3						

Titrasyon için kullanılan baz ve konsantrasyonu: NaOH, 1M

Titrasyonda kullanılan asetik asit-su-kloroform karışımı : 1 ml

Tablo 2. Denge doğrusu üzerinde seçilen noktalarındaki alt ve üst faz bileşimlerinin belirlenmesi

Nokta adı	Üst Faz			Alt Faz		
	Hacim (ml)	Kütle (g)	Harcanan Baz (ml)	Hacim (ml)	Kütle (g)	Harcanan Baz (ml)
P1						
P2						
P3						



Yüksel Sarıkaya, "Fizikokimya", Genişletilmiş 10. Baskı, Gazi Kitapevi, Ankara,