

**SIVI-SIVI FAZ DENGESİ**  
**(ÜÇ BİLEŞENLİ SİSTEMLERDE)**

**Deney No : 3a**

**AMAÇ**

Çalışmanın amacı üç bileşenli sistemlerin incelenmesi ve bu sistemler için sıvı-sıvı faz diyagramlarının oluşturulmasıdır. Bu deneyde, birbiriyle kısmen karışan üç bileşenli sıvı sistemleri (ikisi birbiri ile karışmayan veya kısmen karışan ve üçüncüsü diğer iki içerisinde tam karışan) için çözünürlük eğrilerinin ve denge doğrularının oluşturulması çalışılacaktır.

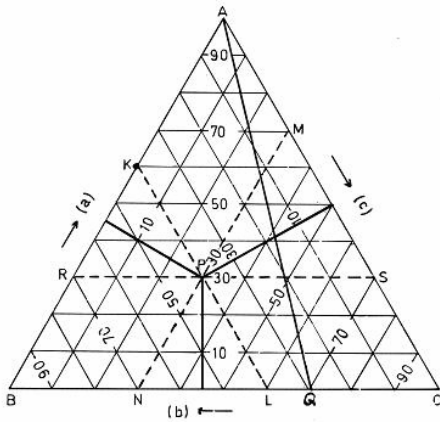
**TEORİ**

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 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 konumlarının göstermektedir. Eşkenar üçgenin her hangi bir kenarında yer alan nokta iki bileşenli sistemi temsil etmektedir. Buna göre eşkenar üçgenin AB kenarı üzerinde birinci ve ikinci bileşenlerin karışımı yani (A+B), BC kenarı üzerinde ikinci ve üçüncü bileşenlerin karışımı yani (B+C), CA kenarı üzerinde birinci ve üçüncü bileşenlerin karışımı yani (A+C) ikili karışımı bulunmaktadır. Bu

karışımlar homojen veya heterojen olabilirler. Eşkenar üçgenin içindeki herhangi bir 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 (BK kompozisyonu % 60 A ve AK kompozisyonu % 40 B). 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 (KPL, MNP ve RPS doğruları).  $PN+PS+PK$  (veya  $PM+RP+PL$ ) toplamı üçgenin bir kenarına eşittir. Eğer üçgenin kenarını 100 olarak alırsak, PN, PS ve PK uzunlukları P noktası ile belirtilen karışımda sırasıyla A, B ve C yüzdeleri verir. Buna göre P’nin bileşimi (PRBN paralel kenarında)  $PN=RB$  orantılı olarak % 30 A, (PSCL paralel kenarında)  $PS=LC$  orantılı olarak % 40 B, (PMAK paralel kenarında)  $PK=MA$  orantılı olarak % 30 C’den oluşmaktadır. Eğer P noktasından üçgenin kenarlarına dik doğrular çizilirse (Şekil 1 katı kalın doğrular), çizilen bu üç dik doğrunun toplamı üçgenin yüksekliği  $h$ ’a 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) fraksiyonunu verir.



Şekil 1. Üç-bileşenli sistem için eşkenar üçgen gösterimi

Üç bileşenli sistemlerde aşağıda belirtilen özellikler yer almaktadır.

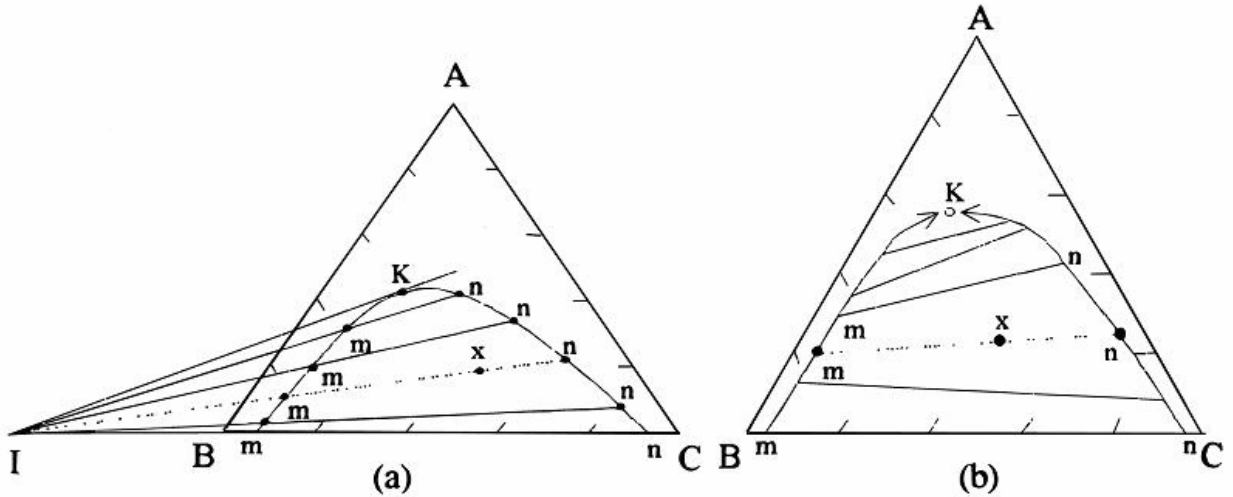
- Bir kenardan diğer kenara çizilen üçgen kenarına paralel olarak çizilen doğru üzerinde, paralel doğrunun karşı köşesinde yer alan bileşenin yüzdesi sabittir. Örneğin RPS doğrusu üzerinde yer alan bütün karışımlarda A bileşeninin miktarı % 30’dur.
- Bir köşe noktası ile karşıt kenarı birleştiren doğru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

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 karışıma ilave edilmesiyle bu iki bileşenin birbiri içerisindeki çözünürlüğü artırılabilir. Karışan bileşenlerin birbiri içindeki çözünürlükleri değiştikçe faz diyagramlarının şekilleri de değişmektedir. Sabit basınç ve sıcaklıkta, birbiri ile dengede olan iki sıvı fazın faz diyagramı Şekil 2’de katı eğri ile belirtilmektedir.

Üçgenin BC kenarı üzerinde görünen **m** noktası C bileşeninin B bileşeni içerisindeki çözünürlüğünü, **n** noktası B bileşeninin C bileşeni içerisindeki çözünürlüğünü göstermektedir. Sabit basınç ve sıcaklıkta B ve C sıvılarının teşkil ettiği iki-sıvı fazlı sisteme eklenen B ve C içerisinde çözünür (B ve C bileşenleri ile tam karışan) 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. Buna göre  $mKn$  eğrisi iki fazın denge durumunu temsil etmektedir ve eğri üzerinde yer alan her noktada birbiri ile dengede olan iki sıvı fazı bulunmaktadır. 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. Bu denge doğrularının uzantıları bazı karışımlar için **I** noktasında kesişerek (Şekil 2a) bir kutup noktası oluşturduğu halde bazı karışımlar için (Şekil 2b) kutup verecek bir kesişme vermez. Her iki durum içinde denge doğrularının çözünürlük eğrisi ile kesiştiği noktalar yardımı ile iki sıvı fazın kompozisyonu belirlenir. Denge doğrusu üzerinde yer alan herhangi bir noktada iki fazın birbirine relatif oranı ise **ters kol (lever arm rule)** kuralı yardımı ile belirlenir.



Şekil 2. Kısmen karışan üç bileşenli karışımların faz diyagramları  
a) Denge doğrularının kesiştiği (kutup noktası veren) faz diyagramı  
b) Denge doğrularının kesişmediği faz diyagramı

## ÖN ÇALIŞMA

Deney haftasından önce, çalışacağınız sistem ile ilgili aşağıdaki çalışmaları tamamlayınız (örnek : Asetik asit-kloroform-su sistemi).

- Çalışacağınız sistemin (varsa) denge ilişkisini literatürden bulunuz.
- Suyun kloroform, kloroformun su içerisinde çözünürlük değerlerini literatürden bulunuz. Bu verileri elde edebilmek için laboratuvarında ne tür deneysel çalışma yürüteceğinizi belirtiniz.
- Su-kloroform ihtiva eden ikili ve üçlü sistemlerde alt tabaka ve üst tabakayı hangi bileşen(ler) oluşturur. Bileşenlerin hangi özelliğine bakarak karar verebilirsiniz.

- d) Suca zengin ve kloformca zengin bölgeleri ayrı ayrı belirliyerek çözünürlük eğrisini oluşturmak için nasıl bir deneysel yöntem izlersiniz. Bu deneysel çalışmayı yürütebilmek ve sağlıklı veri alabilmek için kullanacağınız başlangıç karışımlarının (her bir bölge için en az dört adet) kütesel yüzdesini belirleyiniz. **Deneysel hata yüzdesini azaltmak için kullanılması gereken malzeme miktar(larını) (kütle veya hacim) belirlemeye çalışın.**
- e) Deneysel çalışmanızda dengede olan sıvı fazların miktarlarını ve her bir fazı teşkil eden bileşenlerin yüzdesini belirlemek için ne tür yöntem kullanırsınız, belirtiniz. Denge doğrularını oluşturabilmek için fazların içerisinde bulunan bileşenlerin en az kaç tanesinin kompozsyonunu belirlemeniz gerekir.
- f) Sonuçları ve hesaplamalarınızda kullanacağınız verileri kaydedeceğiniz **veri sayfasını** oluşturunuz. Hesaplamalarınız için gerekli tüm verileri kaydedebileceğinizden emin olunuz.

### **ÇALIŞMA SORULARI :**

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 temel esası 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/miktarları neye göre ayarlanır
3. Sıcaklık ve basıncın çözünürlük eğrisi üzerine etkisini tartışınız.
4. Fazlar arası dengenin söz konusu olduğu bir kompozisyonda fazların relatif oranını nasıl belirlersiniz.
5. İki bileşenin kısmen karıştığı üç bileşenli sıvı sistemlerde, denge doğrularının eğiminin pozitif, negatif ve sıfır olma durumlarının, üçüncü bileşenin fazlar arasındaki dağılımı açısından tartışınız.
6. Tepe noktası nedir?

### **DENEYSEL**

Aşağıda listelenen maddeler su ile kullanılmak üzere seçilebilir

A listesi :  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$

B listesi :  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ , ve  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$

Bu çalışmada birbiriyle kısmen karışan su ve kloroform, her iki sıvı içerisinde her oranda karışabilen asetik asit üçlü sistemi incelenecektir. Bu sistem için çözünürlük (denge) eğrisi ve denge doğruları oluşturulacaktır.

## DENEYSEL YÖNTEM

### **Çalışma Programı :**

- a) **Birinci Hafta** : Teorik tartışma, istatistiki veri analizi deneysel çalışma, üçgen diyagramda denge doğrularının çözünürlük eğrisinin oluşturulması için gerekli hesaplamaların tamamlanması.
- b) **İkinci Hafta** : Çözünürlük eğrisinin oluşturulması ve denge doğrularının belirlenmesi.

### **Deneysel :**

#### **İstatistiki Veri Analizi**

Belirlediğiniz bir deneysel çalışma için istatistiki veri analizi yapabilecek yeterli sayıda tekrar deneyi yürütünüz.

#### **(a) Çözünürlük eğrisinin oluşturulması,**

Çalışma ile ilgili ön hazırlıkları madde 2a-2f yardımı ile yaparak sistemi tanımlayacak sağlıklı veri alabilmek için deneyde kullanacağınız hacim miktarlarını belirtiniz (daha önceden belirlediğiniz kütleli yüzdelere hacimsel yüzdeye çeviriniz). **Deneysel hata yüzdesini azaltmak için kullanılması gereken malzeme miktar(larına) (kütle veya hacim) karar verin.**

- i) Kloroformun su içerisinde ve suyun kloroform içerisinde çözünürlüğünü belirleyiniz.
- ii) Çözünürlük eğrisinin **suca zengin** bölümünün sağlıklı bir şekilde oluşturulması için belirlediğiniz kütleli yüzdelere sahip asetik asit-su çözeltilerini hazırlayınız. Her bir karışım üzerine kloroform ilave ederek karıştırınız. Bekleme süreçlerinin sonunda bulanıklık (iki faz oluşumunu) elde edildiğini gözlüylene kadar kloroform ilave ediniz.
- iii) Çözünürlük eğrisinin **kloroformca zengin** bölümünün sağlıklı bir şekilde oluşturulması için belirlediğiniz kütleli yüzdelere sahip asetik asit-kloroform çözeltilerini hazırlayınız. Yukarıda belirtildiği (madde **b-iii**) gibi karışıma su ilave ediniz.
- iv) İstatiki veri analizi için gerekli tekrar deneylerinin yapılması için tartışma ve deneysel şartların belirlenmesi için hesaplamaların tamamlanması

**Size belirtilen yukarıdaki yöntem dışında çözünürlük eğrisini elde edebilmek için önereceğiniz farklı yöntem(ler) var ise belirtiniz.**

#### **(b) Denge doğrularının oluşturulması**

- i) Deneysel bölüm **a**'da belirlenen çözünürlük eğrisinin içerisinde kalacak şekilde ve sağlıklı veri alabilmek için belirlediğiniz 4 farklı kompozisyonda su-asetik asit- kloroform karışımını hazırlayınız. İyice çalkalıyarak bileşenlerin fazlar arasında dağılımının dengeye ulaşmasını sağlayınız. Karışımları ayırma hunisine yerleştirerek iki sıvı fazın birbirinden ayrılması için yeterli süre beklettikten sonra birbirinden ayırdığınız her iki fazın miktarını ölçünüz ve fazlardaki asetik asit miktarını belirleyiniz (madde e, f).
- ii) Bu bölümde yürüttüğünüz çalışmayı tepe noktası kompozisyonu için tekrarlayınız.

## HESAPLAMALAR ve ÖNERİLER

1. Belirlediğiniz bir çalışma noktası için yapmış olduğunuz çok sayıda deney verileri için istatistiksel hesaplamalar yapınız ve sonuçlarınız için güvenilirlik aralığı belirleyiniz.
2. Bölüm a'da elde ettiğiniz veriler yardımı ile eşkenar üçgen kullanarak asetik asit-su-kloform sisteminiz için çözünürlük eğrisini oluşturunuz. Her bir bölgeyi isimlendiriniz. Size belirtilen deneysel yöntem dışında çözünürlük eğrisini elde edebilmek için önereceğiniz farklı yöntem(ler) var ise belirtiniz.
3. Bölüm b'de elde ettiğiniz veriler yardımı elde ettiğiniz denge doğrularını grafik üzerinde gösteriniz. Tepe noktasını gösteriniz. Kutup noktasını bulunuz.
4. Elde ettiğiniz çözünürlük eğrisini kullanarak her bir deney noktası için deneysel hata yüzdelerini hesaplayınız ve bulgularınızı tartışınız.
5. Suca zengin faz ile kloroformca zengin fazın relatif oranlarını bölüm b'de yürüttüğünüz her bir karışım için (madde denkliği ve ters kol kuralını birarada kullanarak) belirleyiniz ve deney esnasında elde ettiğiniz sonuçlarınızı ile karşılaştırınız.
6. Deneysel veriler ile literatür verilerini karşılaştırarak sonuçlarınızı yorumlayınız.

## KAYNAKLAR

- Daniels, F., & R.A. Alberty, “*Physical Chemistry*”, 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons Co., New York, 1972.
- Levine, I.N., “*Physical Chemistry*”, 3<sup>rd</sup> ed., Mc Graw Hill, New York, 1988.
- Moore, W.J., “*Physical Chemistry*”, 5<sup>th</sup> ed., Prentice Hall, London, 1972.
- Smith, J.M., “*Chemical Engineering Kinetics*”, McGraw Hill Int., 1981.

