

## 5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

Bu malzemelere atıfta bulunmak veya kullanım şartlarını öğrenmek için <http://ocw.mit.edu/terms> sitesini ziyaret ediniz

### Tek Bileşenli Sistemlerde Faz Dengeleri

Amaç: Tek bileşenli bir sistemde faz geçişlerinin genel oluşumunu ve fazların bir arada mevcut olmaları için olan şartları anlamak

Faz geçişleri ve faz dengeleri **kimyasal potansiyel** tarafından kontrol edilir

Denge şartı: denge durumunda  $\mu$  sistemin her tarafında aynı olmalıdır

Örneğin sabit T ve p değerlerinde suyun iki farklı fazını (sıvı ve katı) göz önüne alalım

Buna göre

Eğer  $\mu_k(T,p) = \mu_s(T,p)$  ise sıvı ve buz beraberce mevcuttur

Eğer  $\mu_k(T,p) > \mu_s(T,p)$  su sıvı haldedir

Eğer  $\mu_k(T,p) < \mu_s(T,p)$  su katı haldedir

Peki  $\mu$  sıcaklığa nasıl bağlıdır?

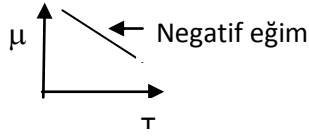
İşe Gibbs serbest enerjisi (dolayısıyla  $\mu$ ) için olan temel denklemlerle başlayalım

$$dG = -SdT + Vdp \quad d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dp \quad \left( \mu = \frac{G}{n} \right)$$

$\bar{S}$  ve  $\bar{V}$  kısmi molar özelliklerdir

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\bar{S} \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \bar{V}$$

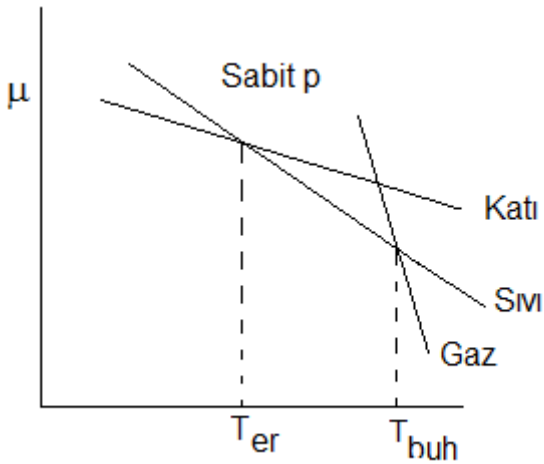
3.yasa bize  $\bar{S} > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p < 0$  olduğunu söylemektedir



Bildiğimiz üzere  $\bar{S}_{\text{gaz}} > \bar{S}_{\text{sıvı}} > \bar{S}_{\text{katı}}$  ve

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{gaz}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\text{gaz}} \quad \left(\frac{\partial \mu_{\text{sıvı}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\text{sıvı}} \quad \left(\frac{\partial \mu_{\text{katı}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_{\text{katı}}$$

Buna göre en yüksek negatif eğim gaz fazının olup sıvının eğimi daha az katının ise en azdır



Bu doğruların kesim noktalarında

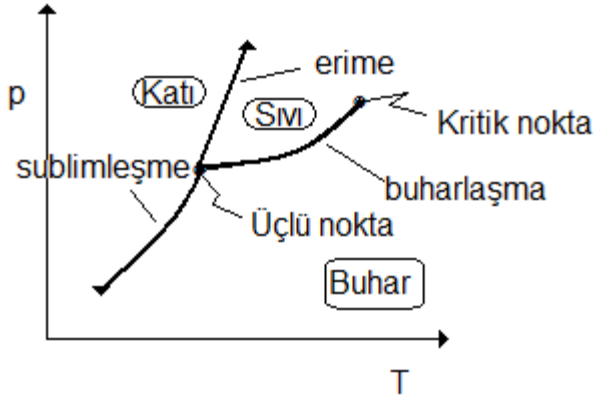
$$\mu(k, T_{er}) = \mu(s, T_{er}) \quad \mu(s, T_{buh}) = \mu(g, T_{buh})$$

$T_{er}$  ve  $T_{buh}$  sıcaklıklarında iki tane faz bir arada olur

Diğer sıcaklıklarda ise sadece  $\mu$  değeri en düşük olan faz kararlıdır

### Faz diyagramları

Bu diyagramlar fazın özelliklerini  $T, p$  gibi hal değişkenlerine bağlar. Örneğin su için



Erime çizgisi boyunca sıvı ve katı bir arada bulunur ve

$$\mu_k(T,p) = \mu_s(T,p)$$

Bir denklem ve iki değişken (T,p). Bunun anlamı iki fazın bir arada mevcut olması olayı T(p) ve p(T) değişkenleri veya faz diyagramında bir çizgi ile (T,p) tanımlanmaktadır.

**Üçlü noktada** ise her üç fazında kimyasal potansiyelleri aynıdır...yani katı,sıvı ve gaz bir arada bulunur

$$\mu_k(T,p) = \mu_s(T,p) = \mu_g(T,p)$$

İki denklem ve iki değişken . Buda (T,p) faz diyagramında tek bir özel noktaya (p<sub>ü</sub>, T<sub>ü</sub>) karşılık gelir.

Su için p<sub>ü</sub>=0,006 bar ve T<sub>ü</sub>=273,16K

**Kritik noktada** ise gaz-sıvı çizgisi son bulur. Kritik noktanın ötesinde gaz ve sıvı birbirinden ayırt edilemez ve bunlar birleşerek bir faz haline gelirler

**Tek fazlı veya düzlemsel bölgelerde** ise bu üç kimyasal potansiyelden biri diğer ikisinden daha küçüktür . Bu bölgede T ve p fazları değiştirmeden birbirlerinden bağımsız olarak değiştirilebilirler.

Tüm bu yukarıdaki durumlar tek bileşenli sistemler için

$$F = 3 - P$$

şeklinde verilen faz kuralınca özetlenebilir. Burada F bağımsız değişken sayısı (aynı zamanda serbestlik derecesi olarak da bilinir) P'de faz sayısıdır.

Peki bu beraberce mevcut olma çizgilerinin şekli(yani eğimi) hakkında bir yorumlama yapabiliriz? Yani  $(dp/dT)_{\text{beraber mevcut olma}}$  için bir formül çıkarabiliriz?

**Amaç:** Hal fonksiyonları, faz geçişlerini ve faz dengelerini kullanarak tahmin yapabilme

Elimizde  $\alpha$  ve  $\beta$  fazları olsun(bu  $\alpha$  ve  $\beta$  fazları katı, sıvı veya gaz fazları olabilir)

Beraberce mevcut olma çizgisi üzerinde  $\mu_\alpha(T,p) = \mu_\beta(T,p)$  şeklindedir.

Şimdi de beraberce mevcut olma çizgisi üzerinde kalmak suretiyle  $T \rightarrow T + dT$  ve  $p \rightarrow p + dp$  yapalım

Bu durumda  $\mu_\alpha \rightarrow \mu_\alpha + d\mu_\alpha$  ve  $\mu_\beta \rightarrow \mu_\beta + d\mu_\beta$  olur

VE  $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$  şeklindedir

$d\mu = d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dp$  olduğuna göre  $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$  olması beraberce mevcut olma (bmo) çizgisi üzerinde  $-\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dp = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dp$  olduğunu gösterir.

$$\text{Bunun anlamı } \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{bmo}} = \left[ \frac{\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha} \right] = \left( \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} \right)_{\alpha \rightarrow \beta}$$

Bunu yazmanın bir başka yolu da  $\mu = \bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$  ifadesini kullanmaktır.

Beraberce mevcut olma çizgisi üzerinde  $\mu_\alpha = \mu_\beta$  olduğundan  $\bar{H}_\alpha - T\bar{S}_\alpha = \bar{H}_\beta - T\bar{S}_\beta$  veya  $\Delta \bar{H}_{\alpha \rightarrow \beta} = T \Delta \bar{S}_{\alpha \rightarrow \beta}$  olur .

Bunu kullanmak suretiyle iki tip Clapeyron denklemi elde edebiliriz(Bunlar daima geçerlidir)

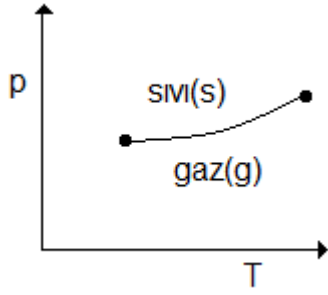
$$\boxed{\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{bmo}} = \left( \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} \right)_{\alpha \rightarrow \beta} \quad \text{veya} \quad \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{bmo}} = \left( \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} \right)_{\alpha \rightarrow \beta}}$$

Şimdide Clapeyron denklemini kullanarak faz diyagramını anlamaya çalışalım

• sıvı(s) → gaz(g) değişimini alalım

$$\Delta \bar{S} > 0, \Delta \bar{V} \gg 0 \Rightarrow \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{bmo}} = \left( \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} \right)_{s \rightarrow g} > 0 \text{ ama bu değer küçüktür ve eğim fazla}$$

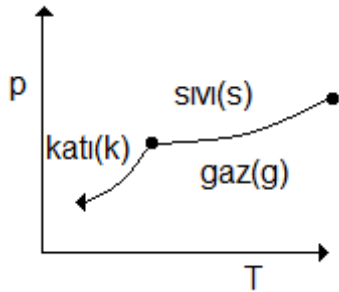
değildir.



•Şimdi de katı(k)→gaz(g) değişimini alalım

$$\Delta \bar{S} \gg 0, \Delta \bar{V} \gg 0 \Rightarrow \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{bmo}} = \left( \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} \right)_{\text{k} \rightarrow \text{g}} > 0 \text{ olup eğim } s \rightarrow g \text{ değişimininkinden}$$

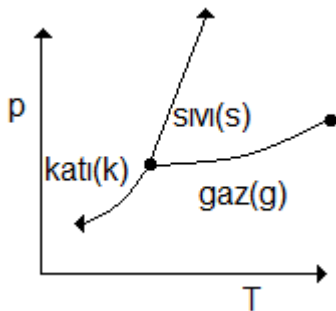
fazladır.



•Şimdi de sıvı(s)→katı(k) değişimini alalım

$$\bar{S}_s > \bar{S}_k \text{ ve } \bar{V}_s \geq \bar{V}_k \text{ (hemen hemen aynı)} \Rightarrow \left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{bmo}} = \left( \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} \right)_{\text{k} \rightarrow \text{s}} > 0 \text{ ve eğim son}$$

derece diktir.



Birçok madde için sıvının üzerindeki basıncı artırmak onun donmasına sebep olur.

Sadece dünyadaki en önemli maddelerden biri hariç:  $\text{H}_2\text{O}$  Suda  $\bar{V}_s < \bar{V}_k$  olduğundan

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{\text{bmo}} < 0 \text{ olur.}$$

İlginçtir ki silikonda benzer bir davranış gösterir(çok daha yüksek sıcaklıklarda)

### **Kritik nokta ve superkritik akışkanlar**

Sıvı→gaz birlikte mevcut olma çizgisi yüksek p ve T değerlerinde sonsuza kadar uzarmı?

HAYIR- Bu çizgi kritik noktada sonlanır( $T_c, p_c$ ).

( $T_c, p_c$ )'nin üzerinde sıvı ve gaz artık birbirinden ayırt edilemez ve tek bir akışkan faza dönüşür. Superkritik akışkanların pratikte inanılmaz uygulama alanları vardır :

Örneğin superkritik suda ( $t_c = 375^\circ\text{C}, p_c=221 \text{ bar}$ )

-organik moleküller anında çözünür

-inorganik tuzlar hemen hemen çözünmez

-organik bileşikler  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  ve mineral tuzlara yükseltgenir

superkritik karbon dioksitde ( $t_c = 31^\circ\text{C}, p_c=75 \text{ bar}$ )

-tepkimelerde çözücü olarak klorlu ve uçucu organik bileşiklerin yerine kullanılabilir

-perkloroetilen yerine kuru temizleme çözücüsü olarak kullanılır