

## 5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

### Clasius-Clapeyron Denklemi

Katı→gaz ve sıvı→gaz dengelerine geri dönelim. Burada

$$\bar{V}^{\text{gaz}} \gg \bar{V}^{\text{sıvı}}, \bar{V}^{\text{katı}} \quad \Delta\bar{V}_{\text{sub}}, \Delta\bar{V}_{\text{buh}} \approx \bar{V}^{\text{gaz}}$$

yaklaşımını yapmak suretiyle yoğun fazların(s,k) molar hacimleri gazın molar hacımı yanında ihmal edilebilir

Katı→gaz geçişi için olan Clapeyron denklemini alır buna yukarıda yaptığımız yaklaşımları kullanarak

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}_{\text{sub}}}{\Delta\bar{V}_{\text{sub}}} = \frac{\Delta\bar{H}_{\text{sub}}}{T\Delta\bar{V}_{\text{sub}}} \approx \frac{\Delta\bar{H}_{\text{sub}}}{T\bar{V}^{\text{gaz}}}$$

İdeal gaz davranışını varsayarsak  $\bar{V}^{\text{gaz}} = \frac{RT}{p}$  olur

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta\bar{H}_{\text{sub}}}{RT^2} \quad \frac{dp/p}{dT} = \frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_{\text{sub}}}{RT^2} \quad \text{Bu Clausius-Clapeyron}$$

denklemdir

Sıvı→gaz geçişi için  $\Delta\bar{H}_{\text{sub}}$  yerine  $\Delta\bar{H}_{\text{buh}}$  koymak yeterlidir

$$\text{yani } \frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta\bar{H}_{\text{buh}}}{RT^2} \quad \frac{dp/p}{dT} = \frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_{\text{buh}}}{RT^2}$$

Clausius-Clapeyron denklemi sıvı ve katının buhar basınçlarının sıcaklığa bağımlılığını  $\Delta\bar{H}_{\text{buh}}$  ve  $\Delta\bar{H}_{\text{sub}}$  değerlerine bağlar

$\Delta \bar{H}_{\text{sub}}$  değerinin T'den bağımsız olduğunu varsayarak bir başka yaklaşım daha yapabiliriz:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{sub}}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{sub}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{sub}}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Bu integrale edilmiş Clausius - Clapeyron denklemidir (Sıvı→gaz geçişi için  $\Delta \bar{H}_{\text{sub}}$  yerine  $\Delta \bar{H}_{\text{buh}}$  koymak yeterlidir)

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{buh}}}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{buh}}}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

Pratikte bir sıvının veya katının üzerindeki buhar basıncı T'ye bağlı olarak bu ifadeden bulunur

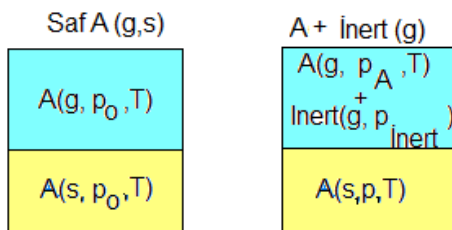
Clausius-Clapeyron denklemi ile ilgili problemler iki şekilde olabilir:

1. Elinizde k-g veya s-g geçişleri için olan  $(T_1, p_1)$  ve  $(T_2, p_2)$  değerleri bulunur ve  $\Delta \bar{H}_{\text{sub}}$  veya  $\Delta \bar{H}_{\text{buh}}$  'nin bulunması istenir.

2. k-g veya s-g geçişleri için olan  $(T_1, p_1)$  ve  $\Delta \bar{H}_{\text{sub}}$  veya  $\Delta \bar{H}_{\text{buh}}$  değerlerini bilirsiniz  $(T_2, p_2)$  değerini bilmek isterseniz

Bu, örneğin Denver'de suyun  $97^\circ\text{C}$ 'da kaynadığını bulmanızı mümkün kılar

Sıvı veya katının üzerindeki buhar basıncına inert gaz basıncının etkisi



Toplam basınç  $p = p_A + p_{\text{inert}}$

$p_0$  = Saf A'nın T sıcaklığındaki dengedeki buhar basıncı

$p_A$  = A'nın inert gaz mevcudiyetinde dengedeki kısmi buhar basıncı

Peki  $p_A(p)$  nedir?

Denge durumunda  $\mu_A(g, T, p_A) = \mu_A(s, T, p)$

$$d\mu = d\bar{G} = -\bar{S}dT + \bar{V}dp$$

Bunun p'ye göre türevi alınırsa

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \bar{V}$$

$$\left[\frac{\partial\mu(g, T, p_A)}{\partial p}\right]_T = \left(\frac{\partial\mu_A}{\partial p_A}\right)_T \left(\frac{\partial p_A}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial\mu_A(s, T, p)}{\partial p}\right]_T$$

$$\bar{V}_g \left(\frac{\partial p_A}{\partial p}\right)_T = \bar{V}_s \Rightarrow \left(\frac{\partial p_A}{\partial p}\right)_T = \frac{\bar{V}_s}{\bar{V}_g} > 0$$

İnert gaz mevcudiyeti  $p_A$ 'yı artırır. Kritik noktanın altında  $\bar{V}_s \ll \bar{V}_g$  olup etkisi azdır

$$\bar{V}_g = \frac{RT}{p_A} \Rightarrow \frac{RT}{p_A} dp_A = \bar{V}_s dp$$

Eğer A ideal bir gaz ise  $\Rightarrow$

$$RT \int_{p_0}^{p_A} \frac{dp'_A}{p'_A} = \bar{V}_s \int_{p_0}^p dp' \Rightarrow RT \ln \frac{p_A}{p_0} = \bar{V}_s (p - p_0)$$

Örneğin Cıva için

$$p_{Hg} = 0,2700 \text{ torr (100}^\circ\text{C, saf Hg)}$$

$$p_{Hg} = 0,2701 \text{ torr (1 bar toplam basınç altında)}$$

$$p_{Hg} = 0,2830 \text{ torr (100 bar toplam basınç altında)}$$

*Örnek problem*

Yeni bir molekül (bir ilaç) olan renol sentezlenmiş olup faz diyagramının araştırılması gerekmektedir. Üçlü nokta civarında sıvının ( $p_s$ ) ve katının ( $p_k$ ) üzerinde buhar basıncı

$$\ln p_s = -\frac{3,010}{T} + 13,2 \quad \ln p_k = -\frac{3,820}{T} + 16,1$$

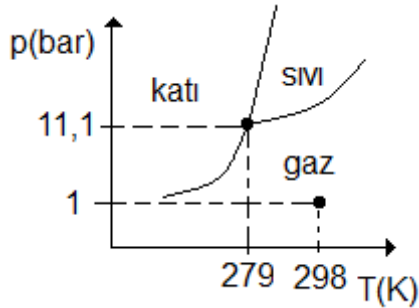
(a) Buna göre üçlü noktadaki basınç ve sıcaklığı hesaplayınız

$$\ln p_s = \ln p_k \Rightarrow -\frac{3,010}{T} + 13,2 = -\frac{3,820}{T} + 16,1$$

Buradan  $T_{ün}=279K$  ve  $p_{ün}=11,1$  bar olarak bulunur

(b) Renol 1 at ve 298K'de sıvımı, gazmı yoksa katımıdır?

Faz diyagramı



şeklinde olmalıdır çünkü (k,s) ve (s,g) çizgileri daima pozitifdir. Faz diyagramına göre renol bu şartlarda gaz olmalıdır

(c)  $\Delta\bar{H}_{sub}$  değeri nedir(yaklaşık)

Clausius-Clapeyron denklemini kullanarak

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{3,820K}{T^2} = \frac{\Delta\bar{H}_{sub}}{RT^2}$$

$$\Delta\bar{H}_{sub} = 8,314J/mol-K \times 3,820K = 31,8kJ$$

*İkinci- örnek*

RDX(1,3,5-trinitro-1,3,5 triazosikloheksan) askeri uygulamalarda, özellikle yüksek patlayıcılarda, roket ve silahlarda fırlatıcı madde olarak çok kullanılmaktadır. Ayrıca C-4 ve Semtex gibi plastik patlayıcıların temel bileşenlerinden biridir ve sık sık kanun dışı amaçlarla suç örgütleri tarafından kullanılır. Bu madde erime noktası 204°C (481K) olan beyaz bir katıdır .

RDX'i tayin etmek için güvenilir detektörler tasarlamak onun buhar basıncının sıcaklığa göre değişiminin hassas bir şekilde bilinmesi gerekir.. Bu konu ile ilgili literatür verileri DOT/TSA " Patlayıcıların ve İlgili Bileşiklerin Buhar Basıncı Verileri " adlı raporunda detaylı bir şekilde tartışılmıştır.

RDX'nin buhar basıncı aşağıdaki diyagramda verilmiştir.Buhar basıncı verileri %95'lik bir güven aralığında Clausius-Clapeyron denklemi ile verilmektedir. Dikkat edilirse RDX'in 300K'deki buhar basıncı  $10^{-11}$  bar olup bu hava alanlarındaki tarama detektörlerinin çalışması gereken değerdir.Bildirilen tüm veriler 450K

altındaki sıcaklıklar için olduğundan buradaki işlem sıvı fazdan buharlaşma yerine katı fazdan sublimleşmedir.

