

5.60 Termodinamik ve Kinetik

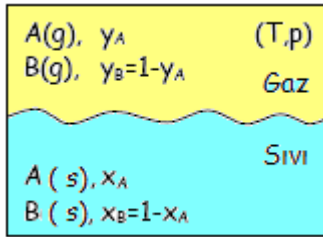
Bahar 2008

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

İki bileşenli faz dengeleri

Amaç: Maddelerin karıştırılmasının buhar basıncı, kaynama noktası, donma noktası vs. gibi özellikler üzerindeki etkisinin anlaşılıp tahmin edilmesi

İkili sıvı-gaz karışımı (reaksiyona girmeyen)



Toplam değişken sayısı: 4 (T, p, x_A, x_B)

Birlikte mevcut olmadan kaynaklanan sınırlamalar: 2

$$\mu_A(s) = \mu_A(g)$$

$$\mu_B(s) = \mu_B(g)$$

Bağımsız değişkenlerin sayısı: $F=4-2=2$

Sadece 2 ! yani T ve p hem gaz hem de sıvı fazın bileşimini belirler

Genelleme: **Gibbs'in faz kuralı** farklı fazların bir denge halinde beraberce mevcut olabildiği çok bileşenli sistemleri tanımlamak için gerekli olan bağımsız değişken sayısını verir

$$|F = C - P + 2|$$

Burada

F= Serbestlik derecesi(bağımsız değişken sayısı)

C= Bileşen sayısı

P= Faz sayısıdır

Peki bunu nerden bulduk?

Sitemde C tane bileşen ve P tane faz olduğunu farz edelim

Önce T ve p

Sonra her "α fazındaki her bileşen $\sum_{i=1}^C x_i^{(\alpha)} = 1$ şeklinde sınırlanan kendi mol kesri ile tanımlanıyor

Dolayısıyla her fazın bileşimi (C -1) tane değişken tarafından tanımlanır

P tane fazda bulunan değişken sayısı P(C -1) olur

Buna T ve p'yi de katarsak toplam değişken sayısı P(C -1) + 2 olur

Şimdide faz dengelerinden kaynaklanan sınırlamaları ekleyelim

Örneğin bir "i" bileşeni için

$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots \mu_i^{(P)} \Rightarrow P - 1$ tane sınırlama

C tane bileşen için olan sınırlama sayısı C(P-1) olur

Dolayısıyla toplam serbest değişken sayısı $F = P(C-1) + 2 - C(P-1) = C - P + 2$ olurki bu da Gibbs'in Faz kuralı olarak bilinir

1 bileşenli bir sistem için : $F = 3 - P$

P=1 için F=2 Sistem serbestçe T-p düzleminde değişir

P=2 için F=1 sistem beraberce mevcut olma çizgisi boyunca değişir

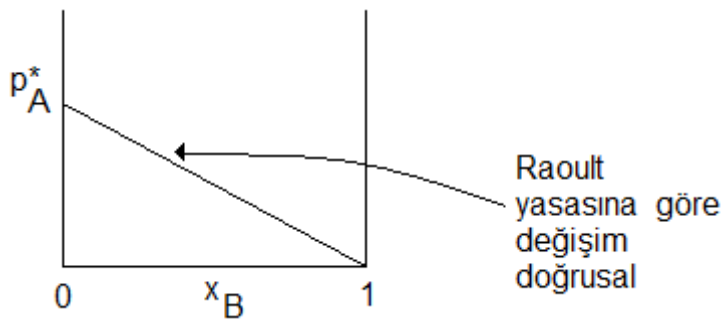
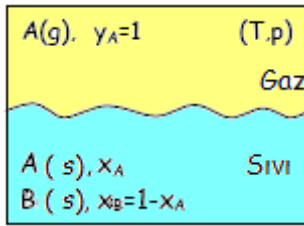
P=3 için F=0 üçlü noktada serbest bir değişken yoktur

P=4 için imkansız! Dört faz dengede olamaz

Raoult yasası ve ideal çözeltiler

"A" uçucu bir çözücü (örn.su)

"B"de uçucu olmayan bir çözünen (örn.antifriz) olsun

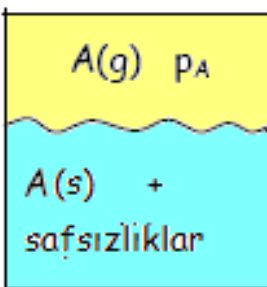


Burada P_A^* saf A'nın T sıcaklığındaki buhar basıncıdır

Raoult yasası p ile bileşim arasında doğrusal bir bağıllık olduğunu varsayar. Buna göre çözücü ile çözünen arasında bir etkileşim yoktur bu tip karışımlara ideal karışım denir

$$p_A = x_A p_A^* = (1 - x_B) p_A^*$$

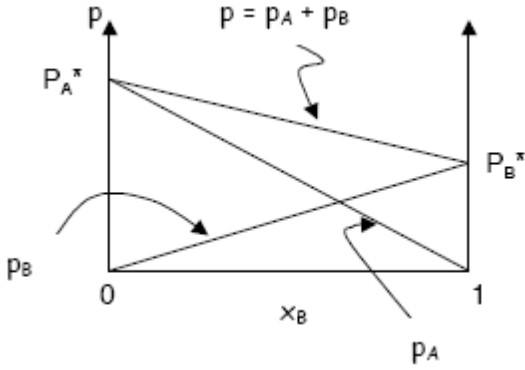
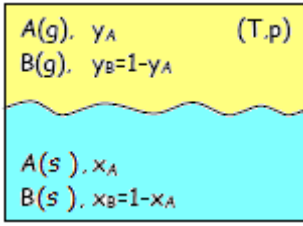
Uygulama: Buhar basıncı düşmesi(ilk sayısal veya kolligatif özellik)



$$p_A^* - p_A = p_A^* - x_A p_A^* = (1 - x_A) p_A^* = x_B p_A^* > 0$$

Sonuç olarak $p_A < p_A^*$ yani karışımda buhar basıncı düşmüştür

Şimdide hem A'nın hem de B'nin uçucu olduğunu farz edelim



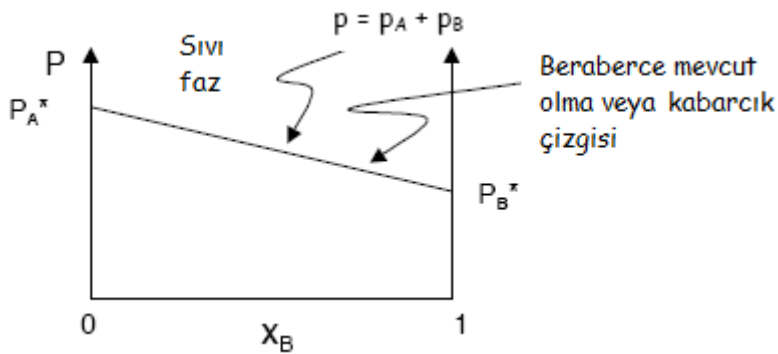
$$p_A = x_A p_A^* \quad \text{ve} \quad p_B = x_B p_B^*$$

$$p = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^*$$

$$(x_A + x_B = 1)$$

İdeal çözeltilerde her iki bileşen de Raoult yasasına uyar

Yukarıdaki diyagram sıvı fazın bileşimini verir ancak buhar fazının bileşimi hakkında bir bilgi vermez



Gaz fazı y_A veya y_B ile tanımlanır. Eğer x_A ve T verilirse y_A ve y_B sabit olur (Gibbs faz kuralına göre). Yani eğer sıcaklık ve sıvı fazın bileşimi biliniyorsa gaz fazının bileşimi de belirlenir

Peki y_A 'yı nasıl buluruz

$p_A = p_A p$ (Dalton yasası)

$p_A = x_A p_A^*$ ve $p_B = x_B p_B^* = (1 - x_A) p_B^*$ (Raoult yasası)

$$\therefore y_A = \frac{p_A}{p} = \frac{p_A}{p_A + p_B} = \frac{x_A p_A^*}{x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^*} = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A}$$

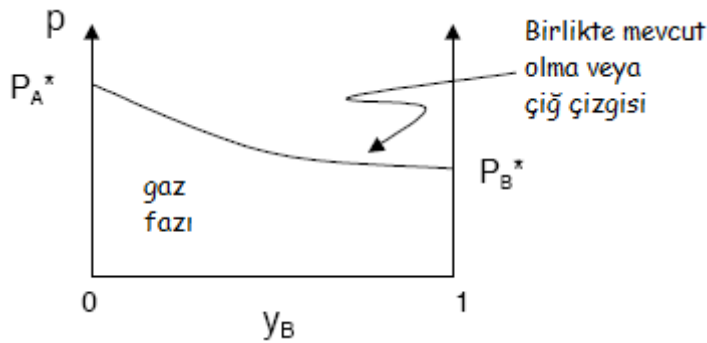
Bu ifadeyi kullanarak $\Rightarrow x_A = \frac{y_A p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$

Bu iki sonucu birleştirirsek $\Rightarrow p = \frac{p_A}{y_A} = \frac{x_A p_A^*}{y_A}$

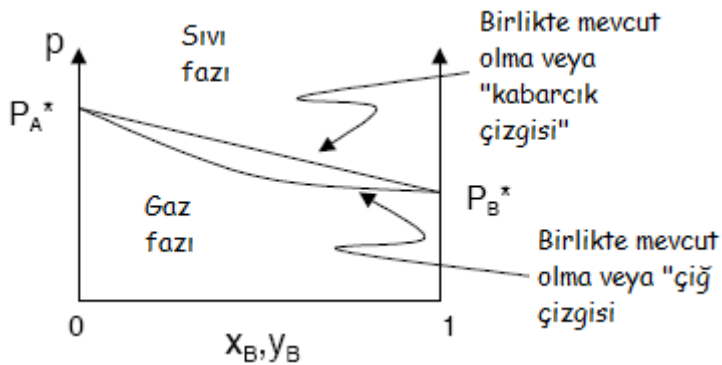
veya

$$p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_B^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$$

Bu aşağıdaki diyagram tarafından özetlenmiştir



Bu iki diyagramı aynı grafikte gösterirsek



Bu diyagram hem sıvı hem de buhar fazının bileşimini görmemizi sağlar

Eğer bir fazın verilen bir T sıcaklığındaki bileşimini biliyorsak bu diyagramdan diğer fazın bileşimini tespit edebiliriz