

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 Bileşeli Faz Dengeleri II

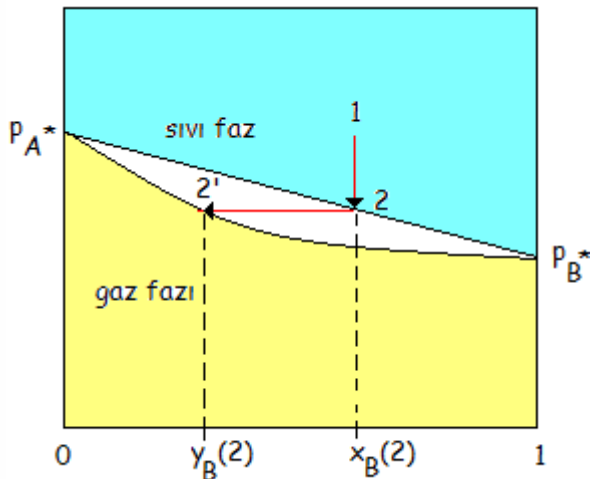
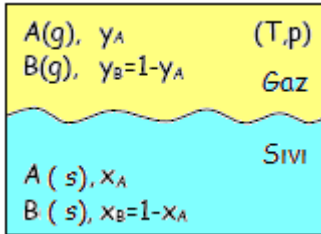
İdeal ve İdeal Olmayan(Gerçek) Çözeltiler

İki bileşenli karışımların sıvı-gaz faz diyagramlarını nasıl kullanabiliriz.

Bunları beraberce mevcut olan gaz ve sıvı fazlarının bileşimlerini bulmak için kullanabiliriz.

Yine tipik sistemimizi alalım

A bileşeni B'den daha uçucu olsun(sabit T'de, $p_A^* > p_B^*$)



Safi sıvı fazdaki "1" noktasından başlayalım.

Basıncı düşürüp beraberce mevcut olma çizgisi üzerindeki "2" noktasına gelelim. Bu noktada sistemde sıvı fazla birlikte çok az bir miktarda gaz fazı mevcuttur.

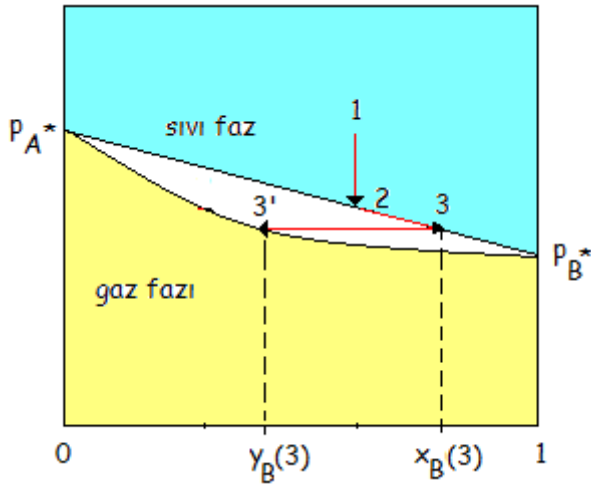
Bu noktadaki sıvı fazın bileşimi $x_B(2)$ şeklindedir.

Gaz fazının bileşimini bulmak için p'yi sabit tutmak suretiyle y_B ile tanımlanan beraberce mevcut olma çizgisine geçmeliyiz. Bu da 2' noktasıdır. Buradan gaz fazının bileşimi $y_B(2)$ olarak bulunur. Burada görüldüğü üzere $y_B(2) < x_B(2)$ gaz fazı uçucu bileşence daha zengindir.

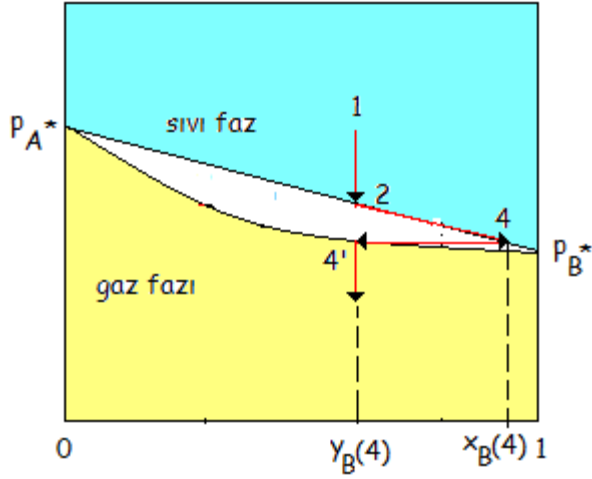
Ancak 2 noktasında durmak zorunda değiliz.

Eğer basıncı "3" noktasına kadar düşürürsek ve beraberce mevcut olma çizgisine gelirsek sistemde iki faz olması şartıyla sıvı ve gazın bileşimleri aşağıdaki diyagramdan da görüldüğü üzere $x_B(3)$ ve $y_B(3)$ olarak ölçülür.

Buradan görüldüğü üzere bu işlem B'nin sıvı fazdaki kesrini artırmakta ve sıvı faz daha az uçucu olan bileşence zenginleşmektedir



Basıncı $y_B(4)=x_B(1)$ yapacak değere gelene kadar beraberce mevcut olma çizgisi üzerinde kalırız



Bundan sonra gaz fazının bileşimi "1" noktasındaki ile aynıdır. Artık ortamda sıvı kalmamıştır ve basıncı daha düşürürsek saf gaz bölgesine geçeriz.

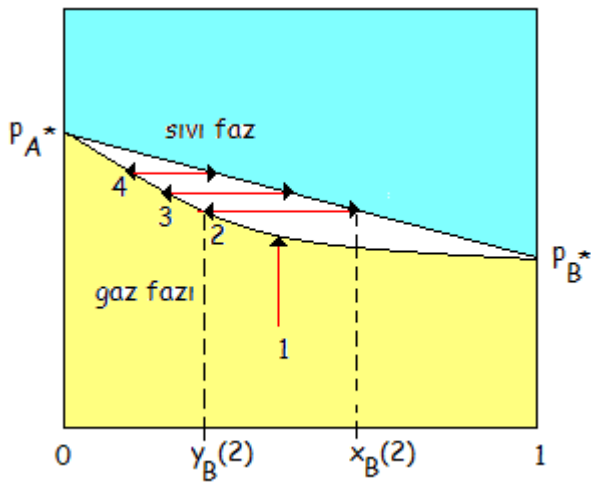
Kaldıraç kuralı

Toplam karışım içinde her fazın miktarını nasıl belirleriz?

(2) ve (3) noktalarında bulunan çözeltide her bir fazdan kaç mol vardır?

Burada n_A ve n_B A ve B'nin toplam mol sayılarını

n_g, n_l ise gaz ve sıvı miktarını göstermektedir. Aşağıdaki şekle bakalım



(1) noktasında sistem safi gaz

$$n_A = y_A(1)n_g(1) = y_A(1)n_{\text{toplam}}$$

(2) noktasında sistem gaz-sıvı karışımı halinde

$$n_A = y_A(2)n_g(2) + x_A(2)n_s(2)$$

$$\Rightarrow y_A(2)n_g(2) + x_A(2)n_s(2) = y_A(1)n_{\text{toplama}} = y_A(1)[n_g(2) + n_s(2)]$$

$$\Rightarrow [y_A(1) - y_A(2)]n_g(2) = [x_A(2) - y_A(1)]n_s(2)$$

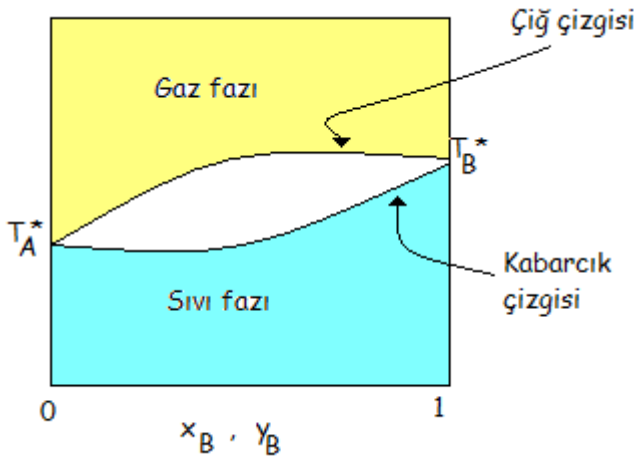
Gazın sıvıya oranı $\frac{n_g(2)}{n_s(2)} = \frac{x_A(2) - y_A(1)}{y_A(1) - y_A(2)}$ kaldırma kollarının oranına eşit olur

Dolayısıyla $x_A(4) = y_A(1) \Rightarrow x_A(4) = 0$ olup artık gaz yoktur

T-x diyagramları

Yukarıdaki diyagramlarda yaptığımız gibi T'yi sabit tutmak yerine p'yi sabit tutabiliriz. Bu durumda bağımsız değişkenlerin (T, x_B) ve (T, y_B) olan benzeri faz diyagramları elde edilir

A bileşeni B'den daha uçucu olsun (T_A^{*} < T_B^{*})



Basınç-bileşim diyagramları için yaptığımız tüm tartışmalar sıcaklık- bileşim diyagramları için de geçerlidir.

Sıcaklık-bileşim diyagramlarıyla destilasyon veya damıtma olayı açıklanabilir

İdeal Çözeltiler

Raoult yasasına uyan çözeltilere "ideal" çözeltiler denir. Peki bu kimyasal potansiyel açısından ne anlama gelmektedir

Beraberce mevcut olma durumunda

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

Eğer gazın ideal olduğu farz edilirse

$$\mu_A(g, T, p_A) = \mu_A^\circ(g, T) + RT \ln p_A$$

veya

$$\mu_A(s, T, p) = \mu_A^\circ(g, T) + RT \ln p_A$$

Eğer sistem saf A'dan oluşuyorsa

$$\mu_A^*(s, T, p) = \mu_A^\circ(g, T) + RT \ln p_A^*$$

Dolayısıyla karışım için

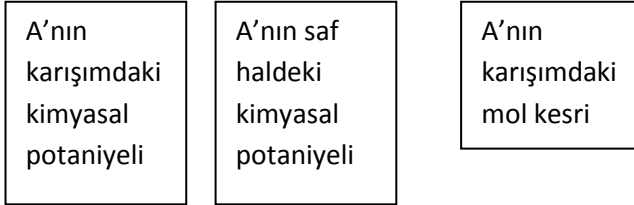
$$\mu_A(s, T, p) = \mu_A^*(s, T, p) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

Raoult yasasına göre

$$p_A = x_A p_A^*$$

En son olarak ideal karışım için

$$\mu_A(s, T, p) = \mu_A^*(s, T, p) + RT \ln x_A$$



Bu ifade ideal gazlar için çıkarılanlara benzer sadece burada g yerine s yazılmıştır

$$\mu_A(s, T, p)(\text{kar.}) \leq \mu_A^*(s, T, p)(\text{saf}) \text{ olduğuna dikkat ediniz.}$$