

## 5.60 Termodinamik ve Kinetik

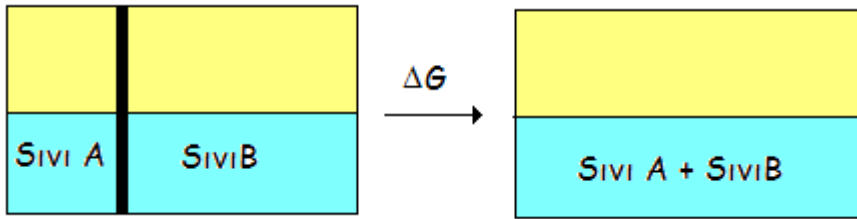
Bahar 2008

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

İdeal çözeltilerde karışma serbest enerjisi  $\Delta G_{kar}$



$$G_1(s) = n_A x_A \mu_A^*(s) + n_B x_B \mu_B^*(s)$$

$$G_2(s) = n_A x_A \mu_A^{kar}(s) + n_B x_B \mu_B^{kar}(s)$$

$$\Delta G_{kar} = G_2(s) - G_1(s)$$

$$= n x_A [\mu_A^*(s) + RT \ln x_A] + n x_B [\mu_B^*(s) + RT \ln x_B] - n x_A \mu_A^*(s) - n x_B \mu_B^*(s)$$

$$\boxed{\Delta G_{kar} = -nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)}$$

Aynen gaz karışımlarında olduğu gibi olay tamamen entropiktir

$$G = Vdp - SdT$$

$$\Delta S_{kar} = \left( \frac{\partial \Delta G_{kar}}{\partial T} \right)_p = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

ve

$$\boxed{\Delta H_{kar} = \Delta G_{kar} + T \Delta S_{kar} = 0}$$

Buradan görüldüğü üzere entalpi değişimi yoktur  $G$ 'deki değişim ise tamamen entropi değişiminden kaynaklanır

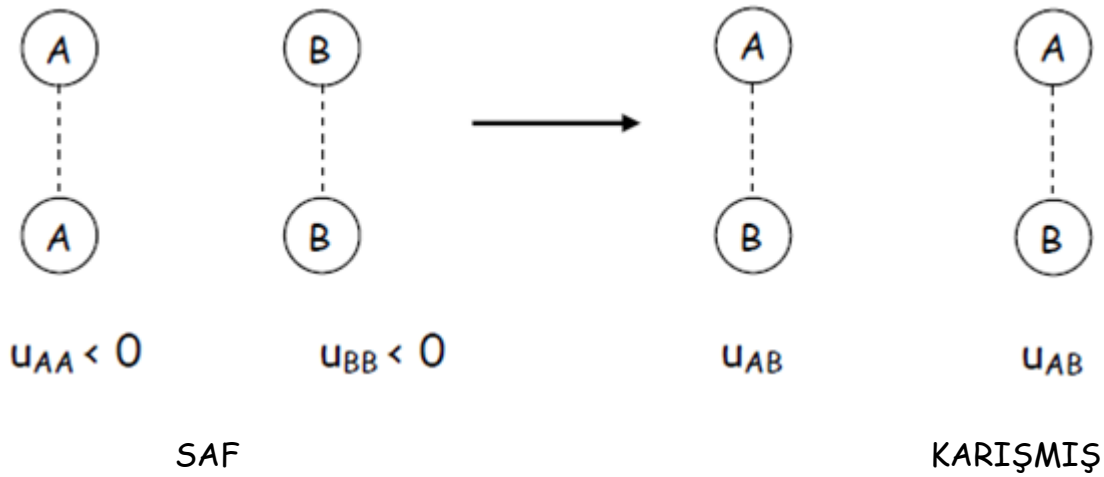
Hacımdaki değişim  $\Delta V_{kar}$

$$\Delta V_{kar} = \left( \frac{\partial \Delta G_{kar}}{\partial p} \right)_T = 0$$

Aynen ideal gazlarda olduğu gibi burada da bir hacim değişimi yoktur

### İdeal olmayan (gerçek) çözeltiler

Gerçekte moleküller birbirleriyle etkileşirler



$$\Delta u = 2u_{AB} - (u_{AA} + u_{BB})$$

İşte bu fark çözeltilerin ideallikten nasıl sapacağını belirler

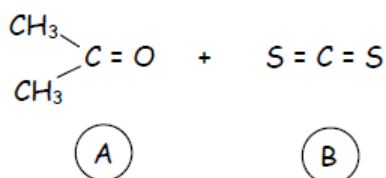
### **I . Pozitif sapma: $\Delta u > 0$ (en yaygın olan sapma)**

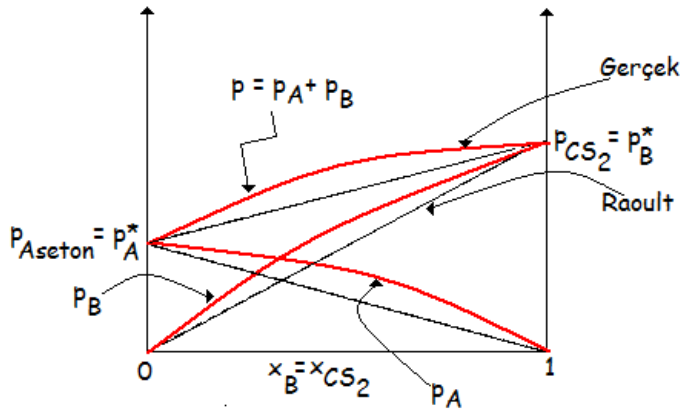
Sıvı fazda karışma enerjetik olarak uygun değildir

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) \approx \Delta U$$

$$\Delta G_{kar} = \frac{n}{4} \Delta u + nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) > \Delta G_{kar} \text{ (ideal)}$$

Örneğin aseton ve karbon disufuru alalım





$$p_{CS_2} > x_{CS_2} p_{CS_2}^*$$

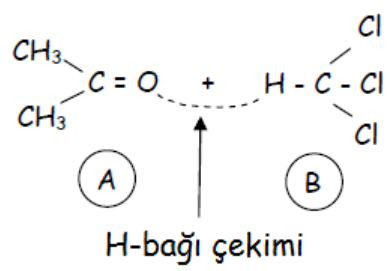
$$p_{Aseton} > x_{Aseton} p_{Aseton}^*$$

$$p_{top}(gerçek) > p_{top}(Raoult)$$

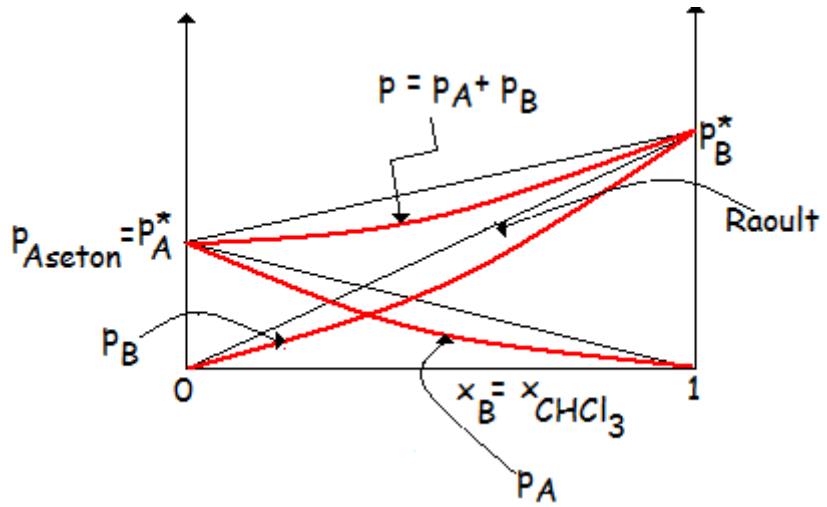
Buhar basıncı Raoult yasasından tahmin edilenden daha yüksektir

## II. Negatif Sapma $\Delta u > 0$

Örneğin aseton ve kloroform



Sıvı fazda karışım enerjetik olarak uygundur



$$p_{CS_2} < x_{CS_2} p_{CS_2}^*$$

$$p_{CHCl_3} < x_{CHCl_3} p_{CHCl_3}^*$$

$$p_{top}(\text{gerçek}) < p_{top}(\text{Raoult})$$

## İdeal seyreltik çözeltiler ve Henry yasası

İdeal olmayan çözeltileri tanımlamak zordur

İdeal seyreltik çözeltiler  $x_B \rightarrow 1$  ve  $x_B \rightarrow 0$  sınır şartlarıyla tanımlanır

$$I. p_{CS_2} = x_{CS_2} \rightarrow 1 \text{ (B çözücü)}$$

Dolayısıyla  $CS_2$  'ye Raoult yasası uygulanır

$$p_{CS_2} = x_{CS_2} p_{CS_2}^*$$

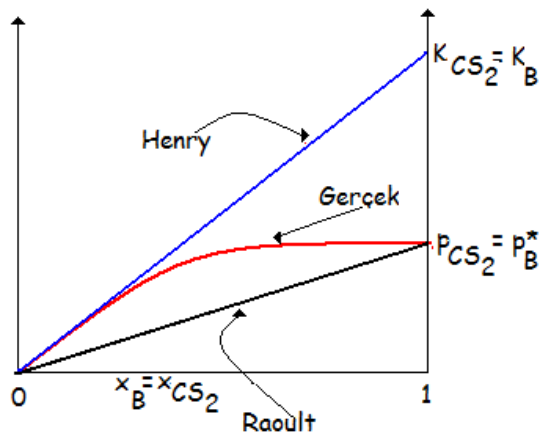
$$II. p_{CS_2} = x_{CS_2} \rightarrow 0 \text{ (B çözünen)}$$

Dolayısıyla  $CS_2$  'ye Henry yasası uygulanır

$$p_{CS_2} = x_{CS_2} K_{CS_2}$$

$$p_B = x_B K_B$$

$K$  değeri Henry sabiti olup bu katsayı  $A$ 'ya bağlı olmasına rağmen genelde  $K_B$  olarak yazılır



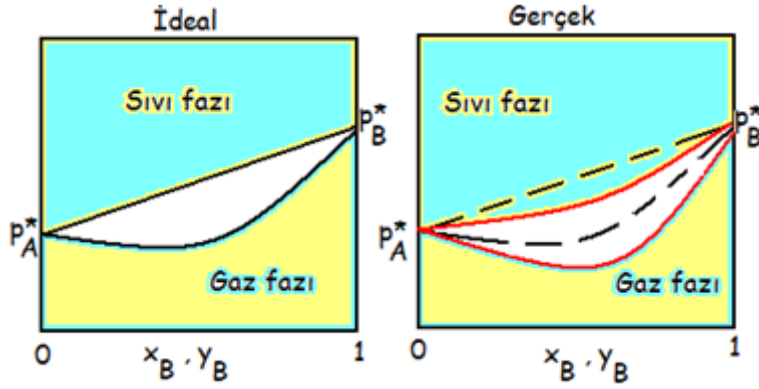
Pozitif sapma  $\Rightarrow K_B > p_B^*$   
(Negatif sapmada ise  $K_B < p_B^*$  olur)

İdeal seyreltik çözeltilerde

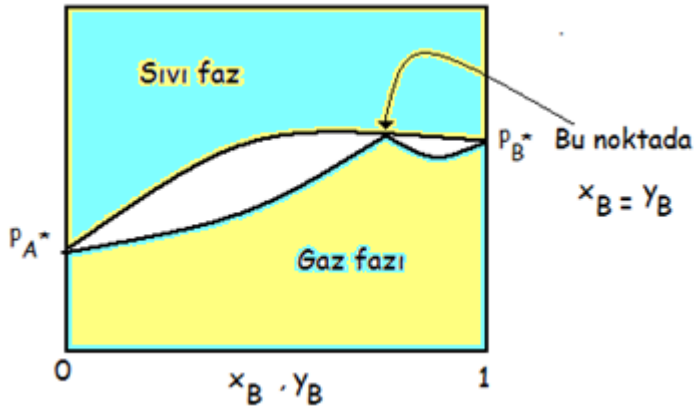
Çözücü yani  $A$  için  $x_A \approx 1 \Rightarrow$  Raoult yasası  $p_A = x_A p_A^*$

Çözünen yani  $B$  için  $x_B \approx 0 \Rightarrow$  Henry yasası  $p_B = x_B K_B$

## Genel faz diyagramı



## İdeallikten aşırı sapma durumu: Azeotroplar



Basıncın sabit tutulduğu T-x diyagramlarında da benzeri grafikler elde edilir

