

5.60 Termodinamik ve Kinetik

Bahar 2008

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

Kolligatif(sayısal)özellikler

Bunlar çözeltilerde seyretme sınırında gösterilen özelliklerdir. Burada $n_A \gg n_B$ olacak şekilde bir "A" çözücüsü ve "B" çözünüeni bulunmaktadır.

Bu özellikler $\mu_A^{kar}(s, T, p) < \mu_A^{saf}(s, T, p)$ olmasının direkt bir sonucudur

Burada iki tane derişim birimi kullanılır

$$\text{a. mol kesri: } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A}$$

$$\text{b. molalite: } m_b = \frac{\text{çözünenin mol say.}}{\text{kg çözücü}} = \frac{n_B}{n_A M_A}$$

Burada M_A çözücünün kg cinsinden mol kütesidir

DÖRT TANE sayısal veya kolligatif özellik vardır:

$$1. \text{Buhar basıncının düşmesi: } \Delta p_A = p_A - p_A^* = -x_B p_A^*$$

$$2. \text{Kaynama noktası yükselmesi } \Delta T_b = T_b - T_b^* = K_b m_B$$

$$K_b = \frac{M_A R (T_b^*)^2}{\Delta H_{buh}}$$

$$3. \text{Donma noktası alçalması } \Delta T_e = T_e - T_e^* = -K_d m_B$$

$$K_e = \frac{M_A R (T_e^*)^2}{\Delta H_{er}}$$

4. Ozmotik basınç $\pi = RT\tilde{c}$

Burada $\tilde{c} = \frac{n_B}{V}$ çözünenin derişimini göstermektedir

Şimdi de bunları teker teker inceleyelim

1. Buhar basıncının düşmesi: Bu direkt olarak Raoult yasasıdır

$$p_A = x_A p_A^* = (1 - x_B) p_A^* \quad \text{dolayısıyla} \quad \Delta p_A = p_A - p_A^* = -x_B p_A^* < 0$$

2. Kaynama noktası yükselmesi:

İşe $\mu_A(s, T, p) = \mu_A(g, T, p)$ eşitliği ile başlayalım

Dolayısıyla

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

ve

$$\ln x_A = \frac{1}{RT} [\mu_A(g, T, p) - \mu_A^*(s, T, p)] = \frac{\Delta \bar{G}_{\text{buh}}}{RT}$$

Fakat

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B = -\frac{n_B}{n_A + n_B} \approx -\frac{n_B}{n_A} = -\frac{M n_B}{M n_A}$$

Burada M , A'nın toplam kütlesidir

Dolayısıyla $\ln x_A \approx m_B M_A$ olup burada M_A , A'nın molar kütlesidir

$$\text{Bunları bir araya getirirsek } m_B = -\frac{\Delta \bar{G}_{\text{buh}}}{M_A RT}$$

Ancak burada ΔT 'yi bulmak istiyoruz!

$$\left(\frac{\partial m_B}{\partial T} \right)_p = \frac{-1}{M_A R} \left(\frac{\partial (\Delta \bar{G}_{\text{buh}} / T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{buh}}}{M_A R T^2}$$

$$\text{Buradan } \delta T = \frac{M_A R T^2}{\Delta \bar{H}_{\text{buh}}} \delta m_B$$

Eğer $\delta m_B = m_B - 0$ (karışım-saf madde) ise ve m_B çok küçükse

$$\delta T = T_k - T_k^* = \frac{M_A R T^2}{\Delta H_{\text{buh}}} m_B = K_b m_B$$

3. Donma noktası alçalması

Burada yukardaki yaptığımız irdelemelerde

ΔG_{buh} yerine $-\Delta G_{\text{er}}$

ΔH_{buh} yerine $-\Delta H_{\text{er}}$

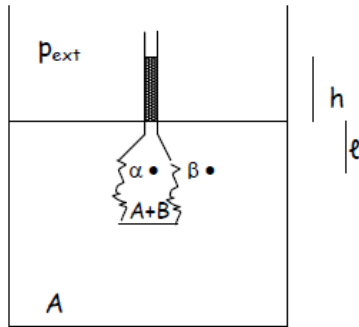
T_k yerine T_e

K_b yerine K_e

koymamız yeterlidir.

4. Ozmotik basınç

Aşağıdaki sisteme bakalım



Buradaki α ve β noktalarındaki basınçlar

$$\beta: p = p_{\text{dii}} + l\rho g$$

$$\alpha: p + \pi = p_{\text{dii}} + l\rho g + h\rho g$$

$$\text{Denge durumunda } \mu_A(s, p + \pi, T) = \mu_A^*(s, p, T)$$

$$\text{Raoult yasasını kullanırsak } RT \ln x_A + \mu_A^*(s, p + \pi, T) - \mu_A^*(s, p, T) = 0$$

$$\text{Sabit T'de } \Delta G = Vdp \quad \text{ve} \quad d\mu_A^* = \bar{V}_A^* dp$$

İntegre edersek $\mu_A^*(s, p + \pi, T) - \mu_A^*(s, p, T) = \int_p^{p+\pi} \bar{V}_A^* dp = \bar{V}_A^* \pi$ (burada sıvının sıkıştırılmadığı yani hacminin basınçla pek fazla değişmediği farz edilmiştir)

$$\text{Dolayısıyla } RT \ln x_A + \bar{V}_A^* \pi = 0$$

$\ln x_A \approx -\frac{n_B}{n_A}$ yaklaşımını kullanırsak

$$RT \left(-\frac{n_B}{n_A} \right) + \left(\frac{V_A}{n_A} \right) \pi = 0$$

Ancak $V_B \ll V_A$ olduğundan $V_A \approx V_A + V_B = V$

$$\text{Dolayısıyla en son olarak } \boxed{\pi V = RT n_B}$$

Bu van't Hoff denklemi olarak bilinir ve ideal gaz denklemine benzer

Van't Hoff denkleminde $\tilde{c} = \frac{n_B}{V}$ koyarsak osmotik basınç için

$$\boxed{\pi = RT \tilde{c}} \text{ bulunur}$$