İKİ SIVI ARASINDAKİ DENGE

Sıvı haldeki maddeleri birbiri ile karışmasına göre başlıca üç grup altında toplayabiliriz.

1-Tamamen karışan sıvılar: Bu grupta bulunan sıvı maddeler her konsantrasyon aralığında birbiri ile karışırlar ve ortamda tek faz oluştururlar. Örnek olarak Benzen-toluen sistemi verilebilir.

2-Kısmen Karışan Sıvılar: Bu grupta bulunan sıvı maddeler belirli konsantrasyon aralıklarında birbirleriyle tamamen karışarak tek faz oluştururlar. Ancak bu konsantrasyon aralığı dışında ise kısmen karışarak iki fazlı bir sistem haline gelirler. En güzel örneği fenol-su sistemidir.

3-Hiç Karışmayan sıvılar: Bu grupta bulunan sıvı maddeler hiçbir konsantrasyon aralığında birbirleriyle karışmazlar. Bu grubun en güzel örneği su-nitrobenzen sistemidir.

Birbiriyle karışmayan sıvılar

- Hiçbir sıcaklıkta ve hiçbir konsantrasyon aralığında birbiri ile karışmayan sıvılara, sıvı-sıvı denge durumlarına göre 3. grup sıvılar denir.
- Bu özellikleri taşıyan iki sıvı maddeden oluşan sistemin buhar basıncı, sıvıların saf haldeki buhar basınçları toplamına eşittir. Buhar faz için Dalton kısmi basınçlar kanunu geçerli olduğundan bu kanun yardımıyla birbiriyle karışmayan iki sıvıdan oluşan sistemin distilasyonu sonucunda elde edilen üründeki fazların kütleleri arasındaki oran hesaplanabilir.

$$\boldsymbol{P_T = P_A^* + P_B^*}$$

$\boldsymbol{P_A^*, P_B^*}$**: maddelerin saf haldeki buhar basınçları**

Birbiriyle karışmayan sıvılar

- Bu sistem kendisini oluşturan maddelerin kaynama noktasından daha düşük olan bir sıcaklıkta kaynar. Sonuçta buhar faz incelenecek olursa;

$y_A = \frac{P_A^*}{P_T}$; $y_B = \frac{P_B^*}{P_T}$ $\frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^*}{P_B^*}$

Bu sistemi kaynatarak elde ettiğimiz buharı yoğunlaştıracak olursak distilat denilen ürün elde edilir. Hiçbir konsantrasyon değerinde bu iki madde birbiri ile karışmadığından distilatta başlangıçtaki gibi

İki ayrı fazdan olşur fakat distilattaki fazların konsantrasyonları başlangıçtaki değerlerinden farklıdır.

Bu iki fazın kütleleri arasındaki oranı bulmak için mol kesirlerini mol sayıları cinsinden yazmamız gerekir.

$\frac{n_A/n_T}{n_B/n_T} = \frac{P_A^*}{P_B^*}$ $\frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A^*}{P_B^*}$ eşitliğin her iki tarafını $\frac{M_A}{M_B}$ ile çarparsak

Birbiriyle karışmayan sıvılar

$$\frac{M_A}{M_B} x \frac{n_A}{n_B} = \frac{P_A^*}{P_B^*} \text{x} \frac{M_A}{M_B}$$

$$n_A = \frac{w_A}{M_A} \qquad w_A = n_A \, M_A$$

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{P_A^*}{P_B^*} \text{x} \frac{M_A}{M_B}$$

birbiri ile karışmayan sıvıların kütle oranı

Örnek:Bir nitrobenzen-su karışımı distilattaki nitrobenzen kütlesinin su kütlesine oranı 0,24 olarak bulunmuştur. Karışım 730 mmHg basıncında ve 97.1 oC de kaynamaktadır. Bu sıcaklıkta saf suyun buhar basıncı 708.2 mmHG olduğuna göre nitrobenzenin molekül ağırlığını bulunuz.

$$\frac{W_{NB}}{W_{su}} = 0.24$$

$P_T = P_{NB} + P_{su}$ ise

P_{NB}=730-708.2=21.8 mmHg

$$\frac{w_{NB}}{w_{su}} = \frac{P_{NB} M_{NB}}{P_{su} M_{su}}$$

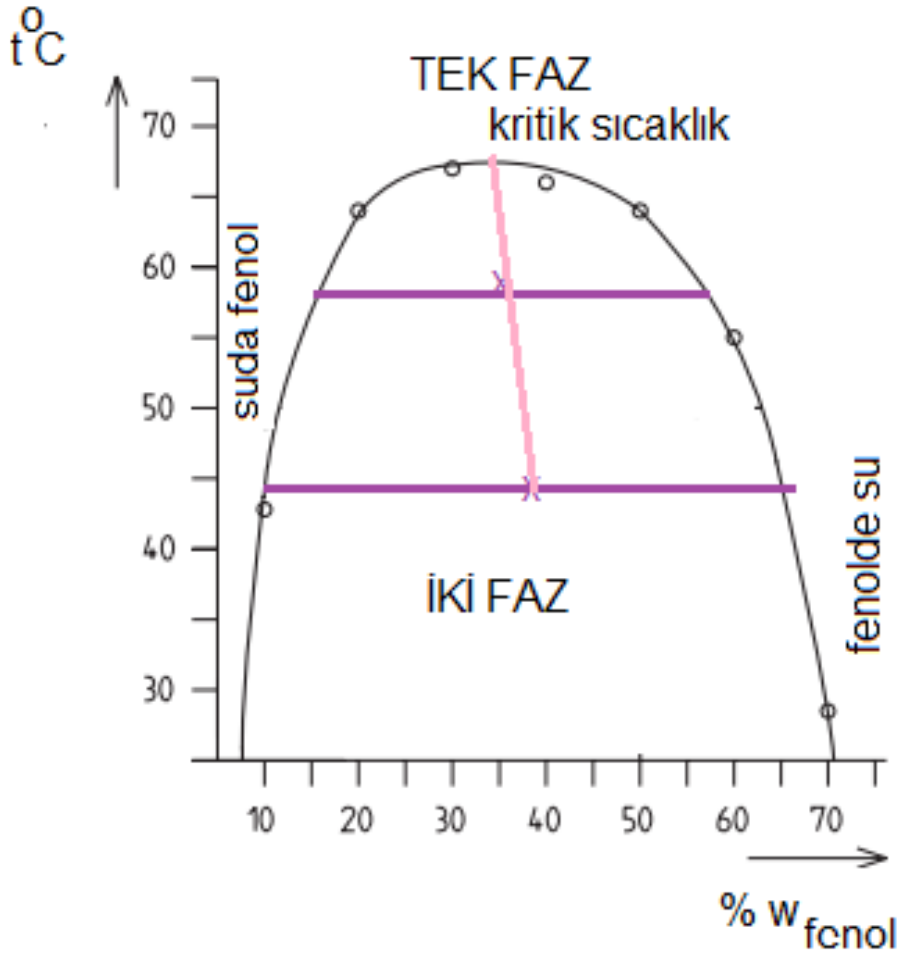
$$0.24 = \frac{21.8\ M_{NB}}{708.2\ 18}$$

$$M_{NB} = 142.96\ g/mol$$

Kısmen Karışan Sıvılar

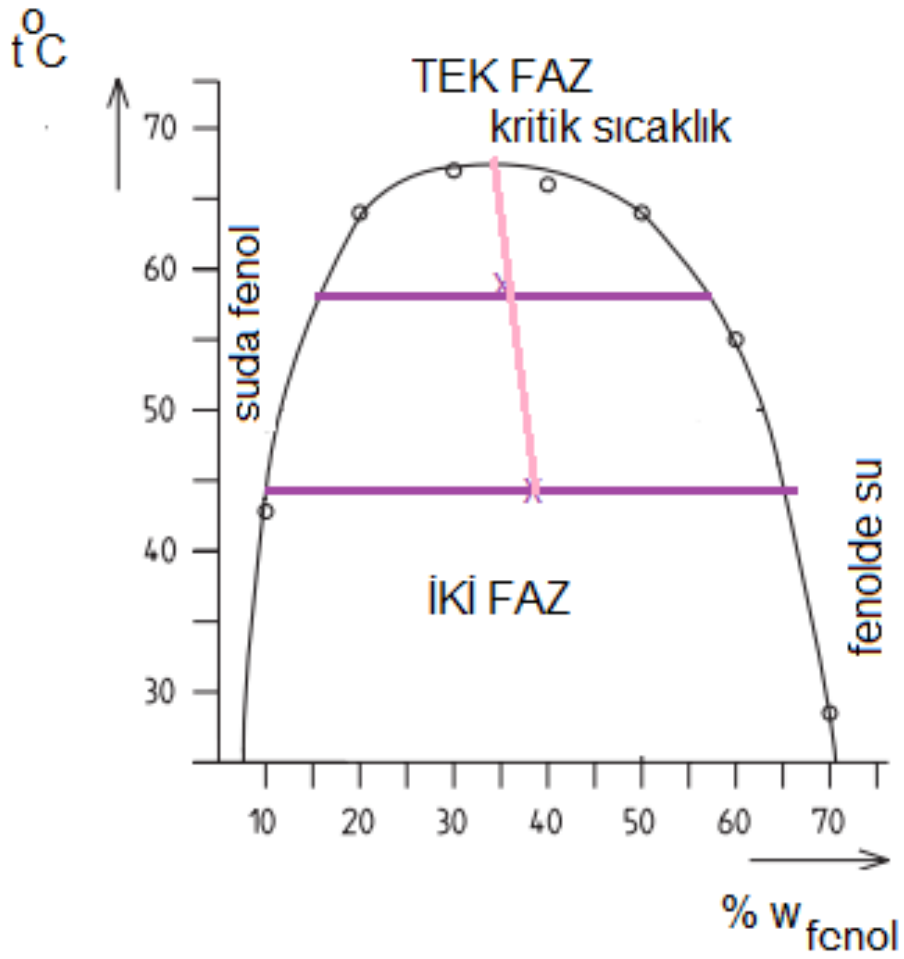
- Bu grup sıvıların ortaya çıkmasındaki asıl gerçek Raoult Kanunundan pozitif sapmalardır. İki maddenin karışımdan kaçma eğilimleri oldukça fazladır. Bu nedenle, sıvı halde dahi birbiriyleriyle tam karışmazlar. Kısmen karışan iki maddenin birbiri içinde çözünürlüğünü inceleyecek olursak spesifik grafikler elde ederiz. Su ve Fenol'den oluşan iki sıvının çözünürlük olayını bir t-bileşim grafiğinde incelersek; Şekil 1 deki gibi bir grafik elde ederiz. Elde edilen grafik simetrik değildir. Bu grafiğin tepe noktası kritik sıcaklık (t_k) olarak isimlendirilir. Çizilen eğrinin dışında kalan ve kritik sıcaklık değerinin üstünde kalan bölgeler tek fazlıdır. Eğrinin altında kalan bölgelerde ise sistem iki fazlıdır.

Fenol-su sistemi



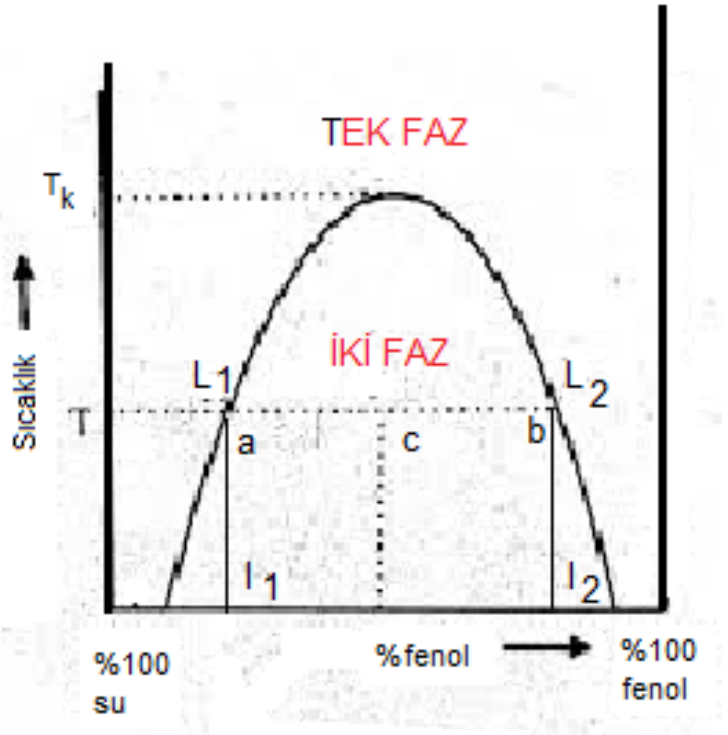
Çizilen eğri simetrik olmadığı için tepe noktası şu şekilde bulunur.
1- x eksenine pararlel olacak şekilde iki tane pararel doğru çizilir.
2- Çizilen her doğrularının orta noktaları bulunur
3- İki doğrunun orta noktası bir doğru ile birleştirilir.
4-Eğriyi kestiği nokta,çizilen eğrinin tepe noktasıdır. Bu nokta kritik çözünme sıcaklık değerini verir.

Fenol-su sistemi



Düşük sıcaklıklarda eğrinin alt tarafı oldukça geniştir. Sıcaklık yükseldikçe iki maddenin karışabilirliği artığı için aradaki alan gittikçe daralır ve sonunda tek bir noktaya indirgenir. Bu maksimum nokta «kritik çözünme sıcaklığı» adını alır. Bu sıcaklık değerinin üstündeki sıcaklıklarda iki madde birbiri içinde tamamen çözünür.Eğrinin altında kalan bölge sistemin iki fazlı halidir. Eğrinin sol tarafında su bakımından zengin olan bir sıvı faz, sağ tarafında ise fenol bakımından zengin olab tek fazlı bir sıvı vardır.

Fenol-su sistemi



-İki fazlı bölgede herhangi bir noktayı incelemek istersek, iki fazlı bölgede olduğumuzdan burada hem su hem de fenol fazı bulunmaktadır. Bu fazlardan birini L1, diğerini ise L2 olarak isimlendirebiliriz.

-Fazların bileşimini grafik üzerinde çizilen bağlayıcı doğru yardımıyle bulabiliriz.

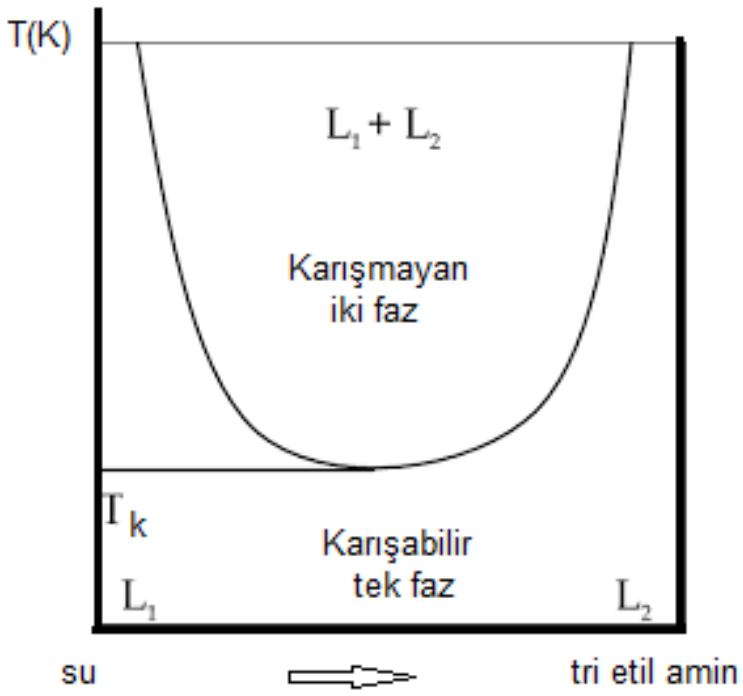
-İki fazın miktarları arasındaki oran bu grafikler üzerinde, daha önce ikili çözeltilerde yaptığımız gibi,kaldıraç kuralı uygulanarak hesaplanabilir.

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{\overline{cb}}{\overline{ac}}$$

Kısmen karışan sıvıların çoğunda grafikte görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça çözünürlük artar fakat bazı sıvı maddelerde çözünürlük eğrisinin şekli farklı olur. Kısmen karışan sıvılarda ikiliyi oluşturan maddelerin özelliklerine göre sıcaklık artışı ile çözünürlüğün azalması da gözlemlenebilir. Bu tip sıvıların genellikle birbiriyle zayıf bağlar yaptıkları görülmüştür.

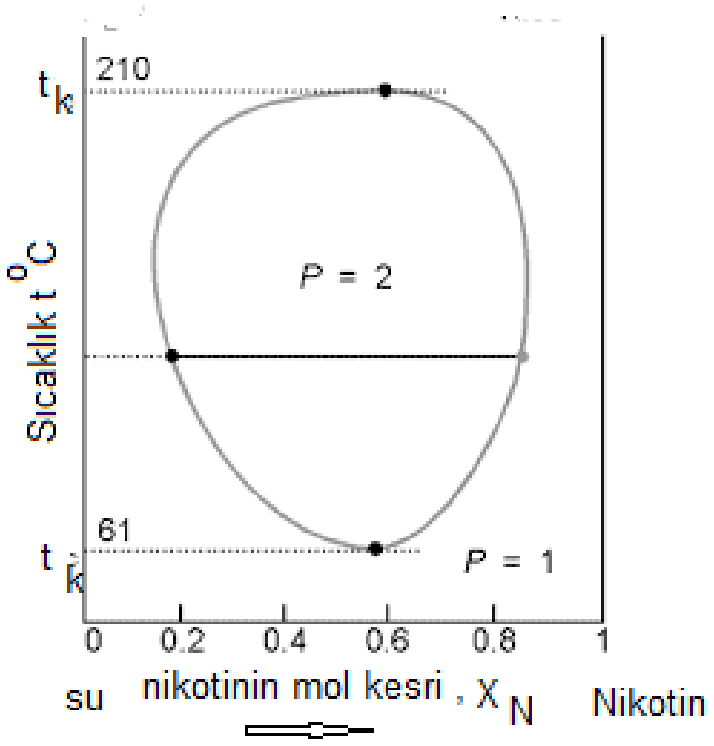
-

Trietilamin-su grafiği



TEA-Su ikili karışımının grafiğinde, kritik çözünme sıcaklığı bir minimum oluşturur. Kritik çözünme sıcaklığının altında iki sıvı birbiriyle tamamen karışırken, kritik çözünme sıcaklığının üstünde iki kısmı birbirinin içinde kısmen çözündüğünden sistem iki fazlı olur.

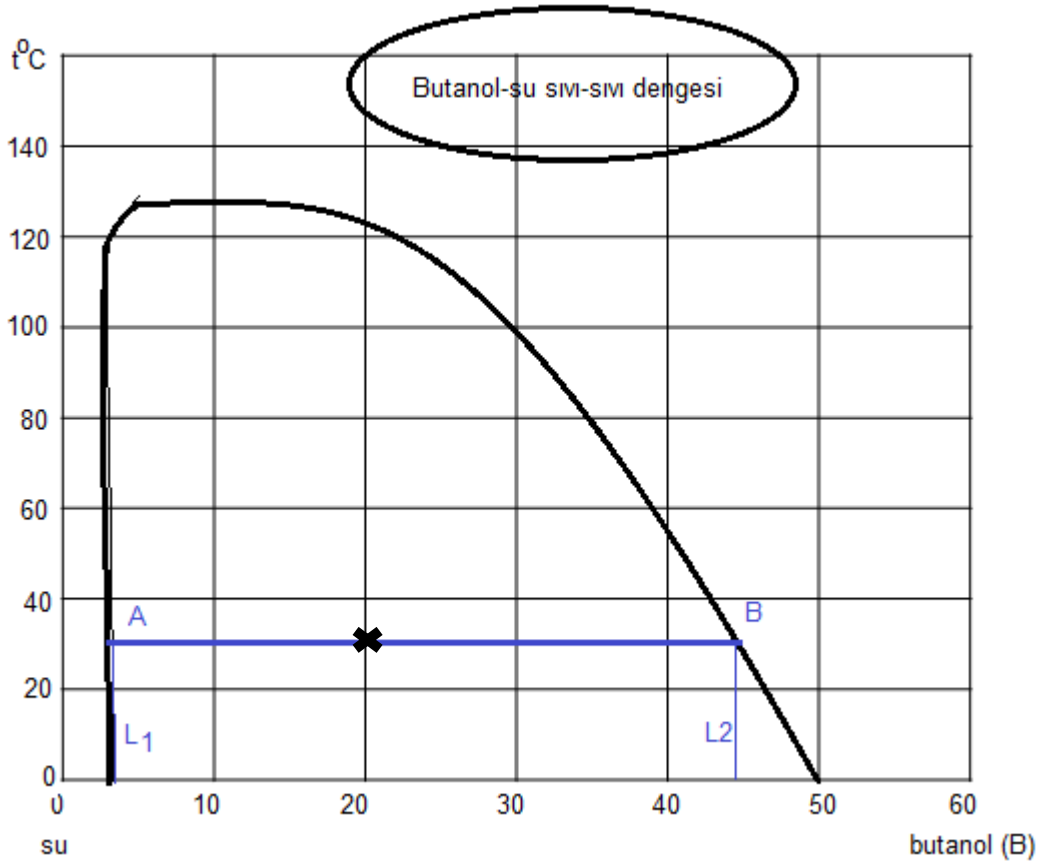
Nikotin-su sistemi



Bazı sıvı maddelerde çözünürlük için hem bir üst sınır hem de bir alt sınır vardır. İki farklı çözünme temperatürüne sahip olan bu sıvılarda çözünme eğrisinin şekli kapalı bir çember şeklindedir.
Nikotin-su sistemi bu grup için en güzel örnektir.
Grafikten de görüldüğü gibi halkanın dışında kalan her noktada sistem tek fazlıdır.
Bu tip örneklerde hem alt kısımda hem de üst kısımda da olmak üzere iki tane kritik çözünme sıcaklığı mevcuttur.

Hangi şekilde olursa olsun kısmen karışan sıvılarda iki fazlı bölgede birbiri ile dengede olan çözeltlere «konjüge çözeltiler» adı verilir.

Şekilde su-butanol den meydana gelen sıvı-sıvı grafiği verilmiştir. Eğer 4 mol su ve 1 mol B 30°C de birlikte karıştırılırsa herbir fazdaki herbir maddenin mol sayısını bulunuz.



4 mol su + 1 mol But= 5 mol

$X_{But}=1/5=0,2$

30°C den bağlayıcı doğru çizilir. Bu sıcaklıkta çizgi iki fazlı bölgededir.

L1 fazı %5 B, %95 su

L2 fazı %45 B, %55 su

$n_B=n_BL_1+n_BL_2$

nsu+ nB=5

$1 =0,05L_2 +0,5(5-L_2)$

$1=0,05 L_2 + 2,5-0,5L_2$

$1,5=0,45 L_2$ ise $L_2=1,5/0,45=3,33$ mol

$L_1=5-3,33=1,67$ mol

L_1 fazda $n_B=0,05*3,33=0,155$

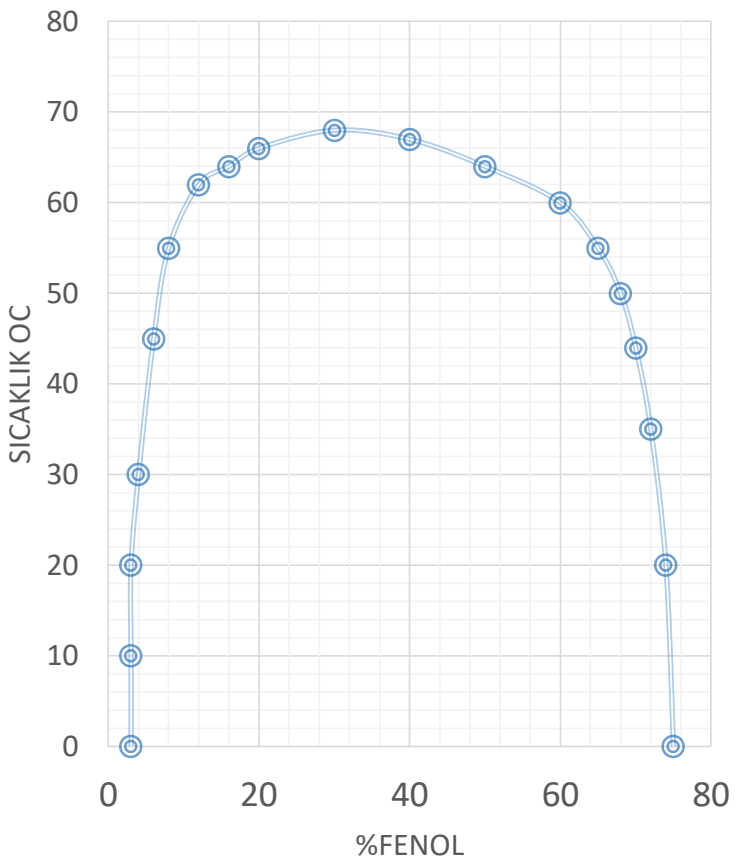
L_2 fazda $n_B=0,5*1,67=0,835$

$n_{su}=3,33-0,155=3,175$ mol

$n_{su}=4-3,175=0,825$ mol

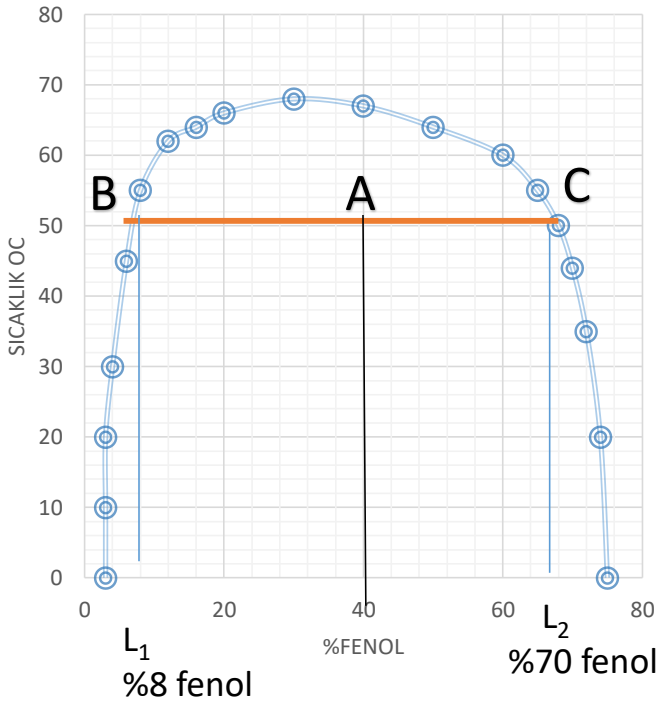
Örnek

- 50°C sıcaklıkta bileşimi %40 fenol olan 120 gramlık bir fenol-su karışımından, birinin bileşimi %8 fenol (ağ) diğerinin bileşimi %70 fenol (ağ) olan iki ayrı faz bulunmaktadır. Bu fazların kütlelerini hesaplayınız. (Aşağıda verilmiş olan fenol-su çözünürlük eğrisi kullanılacaktır.)

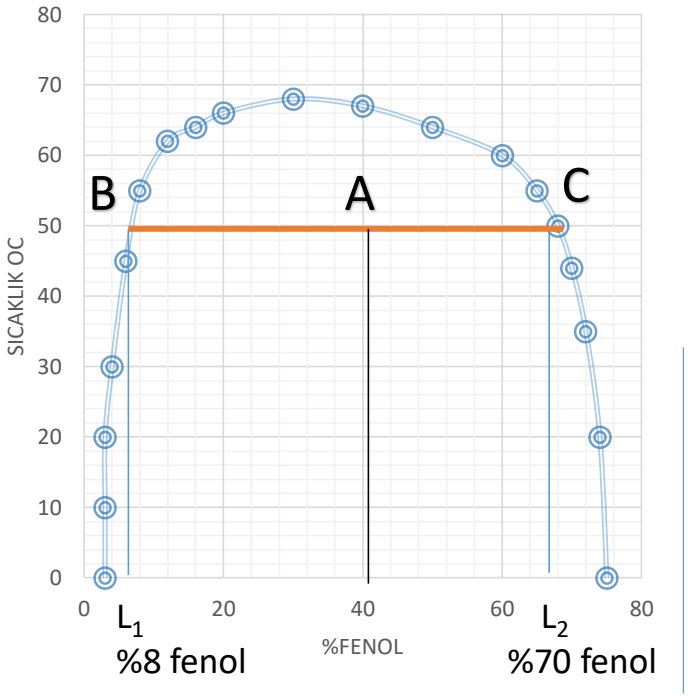


Çözüm

1- 50°C deki sıcaklık olduğı için sıcaklık ekseninden bir bağlayıcı doğru çizilir (BC doğrusu). Bağlayıcı doğrunun x eksenini kestiği noktalar soruda verildiği şekildedir.



$$\frac{L1}{nT} = \frac{70-40}{70-8} = \frac{30}{62} = 0{,}483$$



$L_1+L_2=120$ g ise $L_2=120-L_1$ (1)

İki faz arasındaki oran kaldıraç kuralı ile belirlenir.

$L_1/L_2=AC/AB=$ 70-40/40-8=30/32=0,9375

$L_1=0{,}9375\ L_2$ (2)

(1) Nolu denklem (2) nolu denklemde yerine konulursa L_1 fazı hesaplanabilir.

$L_1=0{,}9375(120-L_1)$

$L_1=112{,}5-0{,}9375L_1$

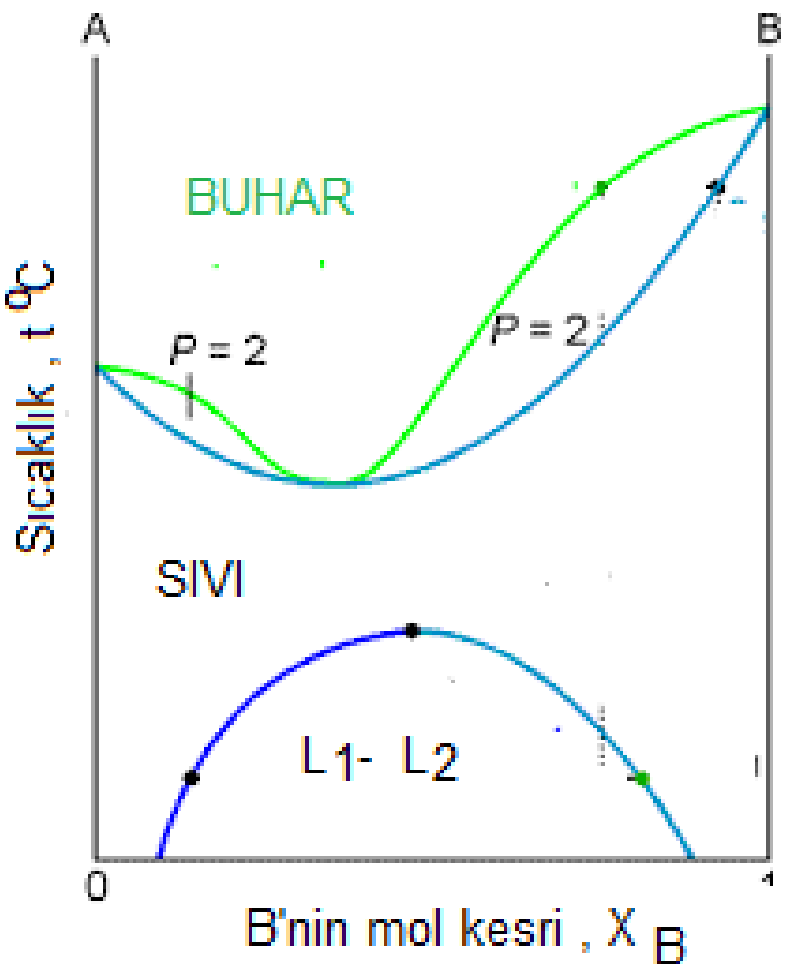
$L_1=112{,}5/1{,}9375$

$L_1=58{,}064$ g

L_1 fazı bulunduktan sonra (1) denklemi yardımıyla L_2 fazı da hesaplanabilir.

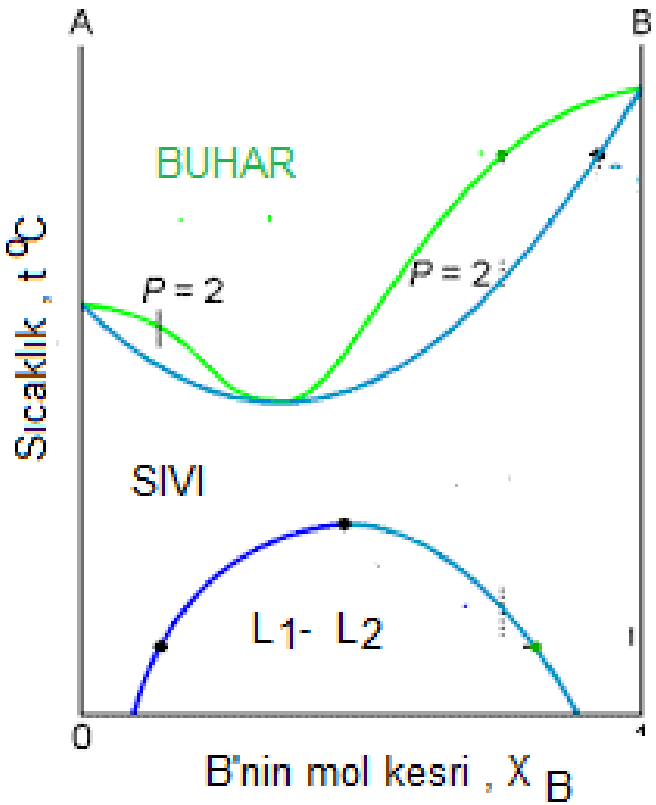
$L_2=120-58{,}064=61{,}935$ g

Kısmen karışan sıvılar



- Kısmen karışan sıvıların denge durumları incelenirken aynı t-bileşim grafiklerine sıvı-buhar eğrileri de eklenebilir.
- İdeallikten pozitif sapmaların meydana geldiği t-bileşim grafiklerinde sıvı – buhar eğrileri daima minimum oluştururlar.

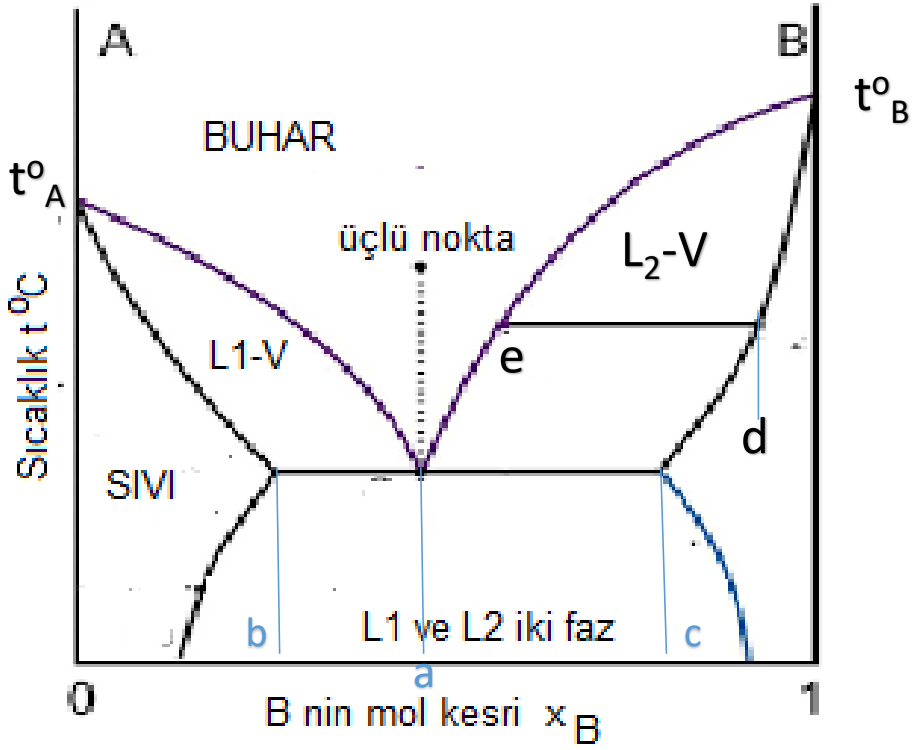
Kısmen Karışan Sıvılar



Herhangi bir basınç değerinde t-bileşim grafiğinde önce çözünürlük eğrisi sonrada sıvı-buhar eğrisini çizdiğimizde sıvı-buhar eğrisinin en üst kısmında sistem tamamen buhar halindedir.

Sıvı-buhar eğrisi altında tek fazlı bir sıvı sistem çözünürlük eğrisinin altında ise iki fazlı sıvı sistemi vardır. Bu grafiklerin hesaplarda kullanılması için çözünürlük eğrisi ile sıvı-buhar eğrisinin birbirini kesinceye kadar basıncın azaltılması gerekir. Bu şekilde çizilen bir grafik kısmen karışan sıvıların sıvı-buhar denge durumlarını tam olarak gösterir.

Kısmen karışan sıvılar



Eğrilerin en üst kısmında tek faz mevcuttur ve bu da buhar fazdır.
Bu grafiklerin en önemli noktası üçlü noktadır. Sadece bu noktada sistemde üç ayrı faz bulunur.

Bu fazlar sırasıyla;
1.Faz bileşimi a olan buhar faz
2.Faz bileşimi b olan L_1 (sıvı faz)
3. Faz bileşimi c olan L_2 (sıvı faz)

Bu üç faz sadece üçlü noktada denge halinde bulunur.

d noktasında tek bir sıvı faz bulunur. Bu sıvı karışımı ısıtacak olursak sıvı eğrisini kestiği noktada kaynama olayı başlar. Karışım biraz daha ısıtılırsa iki fazlı bölgeye ulaşılır. Bu bölgede sıvı fazı B maddesi yönünden zenginleşirken, buhar faz ise A maddesi yönünden zenginleşir.