

## 2. FAZ DENGELERİ

### [\(Ref. e makaleleri\)](#)

İki faz dengeye geldiğinde madde transferi sınırına ulaşılır ve net madde transferi durur. Yeterli bir üretim hızının gerektiği bir işlemde denge halinden kaçınılır; çünkü herhangi bir noktadaki kütle transfer hızı, o noktada dengeden olan ayrılığı belirten yürütme kuvveti ile orantılıdır.

Yürütme kuvvetini değerlendirebilmek, fazlar arasındaki denge bilgilerine dayanır. Dengeyi kontrol eden değişkenler sıcaklık, basınç ve konsantrasyondur. Denge verileri tablolar, eşitlikler ve grafiklerde görülebilir.

### a. Buhar-Sıvı Dengeleri

Buhar ve sıvı arasındaki dengede kısmi basınç kavramı önemlidir. Bir gaz karışımındaki A ve B bileşenlerinin kısmi basınçları  $p_A$  ve  $p_B$ ,  $Y_A$  ve  $Y_B$  mol fraksiyonları ile aşağıdaki bağıntıdadır;  $P_T$ , karışımın toplam basıncıdır.

$$Y_A = \frac{p_A}{P_T} \quad Y_B = \frac{p_B}{P_T} \quad (1)$$

İki bileşenli bir karışım için,

$$Y = \frac{p_A}{P_T} \quad 1 - Y = \frac{p_B}{P_T} \quad (2)$$

şeklinde verilir. Kısmi basınçların toplamı, toplam basınca eşittir.

$$P_T = p_A + p_B + p_C + \dots$$

Sıvı faz sadece bir madde içerirse, bu maddenin kısmi basıncı, saf haldeki basıncına eşittir (aynı sıcaklıkta).

$$p_A = P_A^0$$

Etil eter-aseton karışımının 20 °C deki kısmi basınç-konsantrasyon eğrileri Şekil-1'de görülmektedir. Eğriler, denge halinde iki fazın analiz edilmesi ve  $p_A$  ve  $p_B$  nin, Denklem(1) veya (2) ile hesaplanmasıyla çizilmiştir.

## Henry Kanunu

Düşük konsantrasyonlarda,  $p_A - X_e$  grafiği orijinden geçer ve eğrilmeden önce kısa bir mesafede doğru şeklindedir. Etil eter için bu mesafe  $X_e = 0$  ile  $X_e > 0.15$  arasındadır. Çözeltide ayrışan elektrolitler dışında, bu davranış geneldir ve maddelerin seyreltik çözeltilerdeki temel özelliğidir. Kısmi basınç,

$$p_A = H_A X_e \quad (3)$$

eşitliği ile verilir  $H_A =$  Henry Kanunu sabiti sıcaklığa, çözücüye ve biraz da basınca bağlı bir sabit,  $X_e =$  çözeltideki A bileşenin dengedeki mol fraksiyonudur. Bu eşitlik Henry Kanunu olarak bilinir; değeri ve sabit kaldığı konsantrasyon aralığı sadece deneylerle saptanabilir.

## Rault Kanunu

Bir çözeltide A'nın mol fraksiyonu çok yüksekse (saf maddeye yakınsa,  $X_e = 1$ ), kısmi basıncı konsantrasyonu ile orantılıdır.

$$p_A = K X_e$$

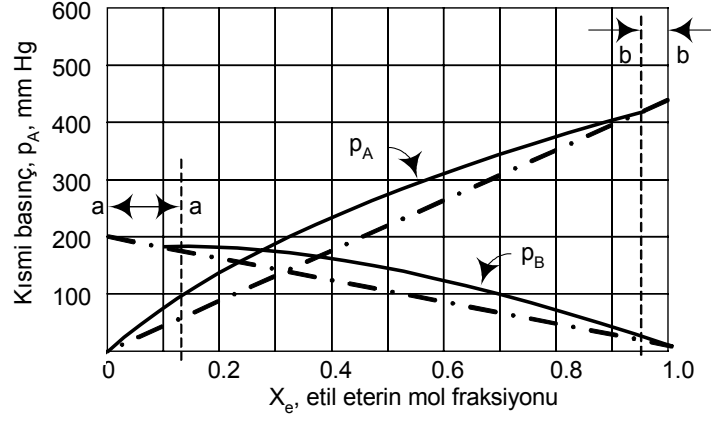
$K =$  orantı sabitidir.  $X_e = 1$  olduğunda,  $p_A = P_A^0$ ,  $K = P_A^0$  olacağından,

$$p_A = P_A^0 X_e \quad (4)$$

olur. Aynı kural ikili çözeltideki B bileşeni için de geçerlidir.

$$p_B = P_B^0 (1 - X_e) \quad (4)$$

Denklem(4) ve (5), Rault Kanununun matematiksel ifadesidir: "bir çözeltideki bir bileşenin kısmi basıncı, saf haldeki buhar basıncı ve mol fraksiyonunun çarpımına eşittir". Şekil-1'deki noktalı hatlar Rault Kanununu gösterir. Çözeltideki bileşenlerden biri için Henry Kanununun geçerli olduğu konsantrasyon bölgesi, diğer bileşen için Rault Kanununa uygunluk gösterir. Çünkü Henry Kanunu çok seyreltik halleri, Rault Kanunu çok konsantre halleri tanımlar. Şekil-1'de apsis eksenini sağa doğru artan etil eter konsantrasyonunu, sola doğru artan aseton konsantrasyonunu göstermektedir. Bu durumda aa aralığında etil eterin mol fraksiyonu çok düşük (Henry Kanunu), asetonunki çok yüksektir (Rault Kanunu). Keza bb aralığında etil eter Rault Kanununa, aseton Henry Kanununa uyar.



Şekil-1: Etil eter-aseton karışımının 20 °C'deki kısmi basınç-konsantrasyon eğrileri

### İdeal Çözeltiler

Rault Kanunu bazı karışımlarda, tüm konsantrasyon aralığında (0-1.0) her bileşene uygulanabilir. Bu tip karışımlara "ideal karışımlar" denir. Kısmi basınç-konsantrasyon eğrileri, Şekil-1'de noktalı çizgilerle gösterildiği gibi düz hatlar şeklindedir. İdeal çözeltilerde Henry ve Rault Kanunları birbirine eşittir; bir bileşenin Henry Kanunu sabiti (H), saf haldeki buhar basıncına ( $P_A^0$  veya  $P_B^0$ ) eşit olur.

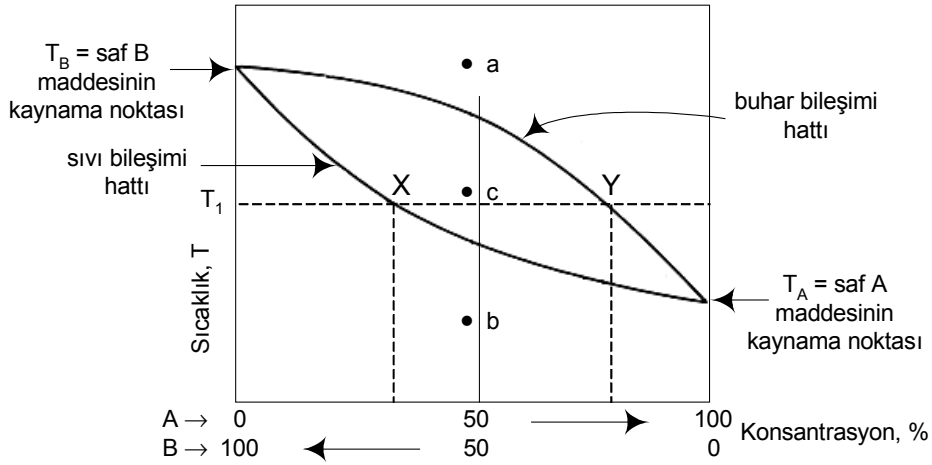
Gerçekte ideal olan çözeltiler çok azdır. İzotop karışımları idealdir. Aynı tip ve yaklaşık aynı büyüklüklerdeki (bazı homolog hidrokarbonlar) non-polar moleküller ideal çözeltiler kanununa yaklaşırlar. Benzen, toluen, ksilenler, düşük molekül ağırlıklı parafinler karışımı, normal sıcaklıklarda Rault Kanununa uyarlar. Su, alkol, elektrolitler gibi polar yapılu bileşikler ideal çözeltiler kanunundan önemli derecede sapar. İki-bileşenli bir karışımda bileşenlerden biri ideal kanuna uygunluk gösterdiğinde diğeri de uyar.

İdeal çözeltiler kanununda çözeltiler üzerindeki gaz fazının ideal gaz olduğu kabul edilmiştir; dolayısıyla bir bileşenin kısmi basıncı ( $p_A$ ,  $p_B$  gibi) ideal gaz yorumuna dayanır. Kısmi basınç, taneciklerinin çözeltilerden gaz fazına geçme eğilimini gösterir. Bir çözeltilerdeki A bileşeni, buharı ile dengededir (buhar-sıvı dengelerine termodinamik bağıntılar uygulanır).

## Denge Eğrileri ve Kaynama Noktası Diyagramları

A ve B maddelerinden oluşan ikili bir karışımın buhar-sıvı dengesindeki denge eğrileri ve kaynama noktası diyagramları Şekil-2'de görülmektedir.

Sabit basınçta A bileşeninin kaynama noktası  $T_A$ , B bileşeninininki  $T_B$  dir; A bileşeni daha uçucudur. Sıcaklıklar ordinat, konsantrasyonlar (mol kesri) apsis olarak verilmiştir. Diyagramda, iki uçları birleşen iki eğri vardır. Üstteki eğri üzerinde alınan bir Y noktası, buharın tam  $T_1$  sıcaklığında yoğunlaşmaya başlayacağını gösterir. İlk damlanın konsantrasyonu d noktasıyla tanımlanır; üstteki eğriye "çiğlenme (dew)-noktası eğrisi" denir. Alttaki eğri üzerindeki X gibi bir nokta ise, sıvının tam  $T_1$  sıcaklığında kaynamaya başlayacağını belirtir. İlk oluşan buhar kabarcığının konsantrasyonunu e noktasıdır; alttaki eğriye "kabarcıklaşma (bubble)-noktası eğrisi" denir. X ve Y gibi aynı yatay doğru üzerinde bulunan herhangi iki nokta, ordinatta belirtilen sıcaklıkta ( $T_1$ ), dengedeki sıvı ve buharın konsantrasyonlarını gösterir. Bu noktaların (X ve Y) apsisleri  $X_e$  ve  $Y_e$  dir;  $Y_e$ , karışımdaki maddelerden birinin (örneğin A) denge halinde buhar fazındaki mol kesri,  $X_e$  ise aynı maddenin sıvı fazdaki mol kesridir. üstteki eğrinin üzerindeki kalan tüm noktalarda (a gibi), karışım tümüyle buhar halindedir; keza, alttaki eğrinin altındaki her noktada (b gibi), karışım tümüyle sıvıdır. İki eğri arasındaki bölgede kalan noktalarda (c gibi), sistem kısmen sıvı, kısmen buhar halindedir.



Şekil-2: Kaynama noktası diyagramı.

Konsantrasyonu  $d$  olan sıvı karışımı, yavaş yavaş ısıtılarak  $T_1$  sıcaklığına yükseltildiğinde kaynamaya başlar. İlk oluşan buhar kabarcığının konsantrasyonu  $Y$  ile tanımlanır; bu noktanın sıvı eşdeğeri  $d$  değil  $e$  dir.

Çünkü  $X$  noktasına gelindiğinde hızla buhar oluşumu gerçekleşir ve buhardaki  $A$  bileşeni (kaynama noktası daha düşük),  $d$  noktasıyla tanımlanan sıvıdakinden daha yüksektir; bu bileşim  $e$  noktasındaki konsantrasyona eşittir.

Sıcaklığın yükseltilmesiyle  $X$  ve  $Y$  noktaları da  $T_B$  ye doğru kayar;  $T_B$  de buharlaşan sadece  $B$  bileşenidir. Kaynama noktası ve denge eğrileri çoğunlukla deneyle saptanır.

Karışım Rault Kanununa uyuyorsa, karışımı oluşturan maddelerin saf haldeki buhar-basıncı verileri bilindiğinde, kaynama-noktası diyagramı hesapla bulunabilir. Yöntemde kullanılacak eşitlikler aşağıda verilmiştir. ( $P_T = \text{sabit}$ )

$$P_A^0 X_e + P_B^0 (1 - X_e) = P_T \quad (6)$$

$$Y_e = \frac{P_A^0 X_e}{P_T} \quad 1 - Y_e = \frac{P_B^0 (1 - X_e)}{P_T} \quad (7)$$

Denklem(6) ve (7) saf bileşenlerin kaynama noktaları arasındaki birkaç sıcaklıkta çözümlenerek elde edilen  $X_e \rightarrow T$  ye,  $Y_e \rightarrow T$  ye karşı grafiğe alınır. Ayrıca  $X_e$  nin  $Y_e$  ye karşı çizilen grafiği ile de denge eğrisi bulunur.

### ÖRNEK:

Benzen ve toluenin buhar basınçları aşağıda verilmiştir. Karışımın Rault kanununa uyduğu kabul ediliyor. 1 atm toplam basınçta, benzen-toluen sisteminin kaynama noktası ve denge eğrisini çizin.

Sıcaklık, °C	Buhar basıncı, mm Hg		Sıcaklık, °C	Buhar basıncı, mm Hg	
	Benzen	Toluen		Benzen	Toluen
80.1	760		100	1344	557
85	877	345	105	1532	645
90	1016	405	110	1748	743
95	1168	475	110.6	1800	760

**Çözüm:**

80.6 - 110.6 °C ler arasında tablodan birkaç sıcaklık seçilir ve Denklem(6) ve (7) de  $p_A$  ve  $p_B$  değerleri konularak  $X_e$  ve  $Y_e$  hesaplanır. Örneğin,

$$T = 85 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad p_A = 877 \text{ mm Hg} \quad p_B = 345 \text{ mm Hg}$$

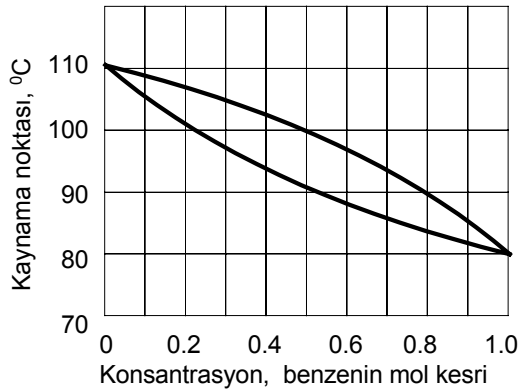
$$877 X_e + 345 (1 - X_e) = 760 \quad 877 X_e + 345 - 345 X_e = 760$$

$$X_e = \frac{415}{532} = 0.780$$

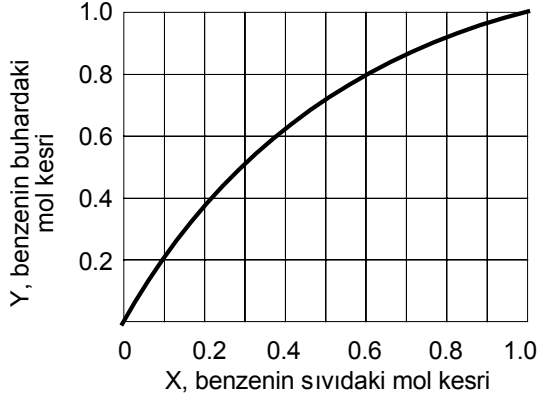
$$Y_e = \frac{p_A}{P_T} X_A = \frac{877}{760} 0.780 = 0.900$$

Benzen-toluen karışımı 85 °C de iken benzenin sıvı fazdaki mol kesri  $X_e = 0.780$ , buhar fazındaki mol kesri  $Y_e = 0.900$  dür. Diğer sıcaklıklar için de benzer şekilde aşağıdaki tablodan  $X_e$  ve  $Y_e$  değerleri hesaplanarak Şekil-3 ve 4'deki eğriler elde edilir.

Sıcaklık, °C	Konsantrasyon, benzenin mol kesri		Sıcaklık, °C	Konsantrasyon, benzenin mol kesri	
	$X_e$ , Sıvı	$Y_e$ , Buhar		$X_e$ , Sıvı	$Y_e$ , Buhar
85	0.780	0.900	100	0.258	0.456
90	0.581	0.770	105	0.130	0.261
95	0.411	0.632	110	0.017	0.039



Şekil-3: Benzen-toluen sisteminin 1 atm. deki kaynama noktası diyagramı.



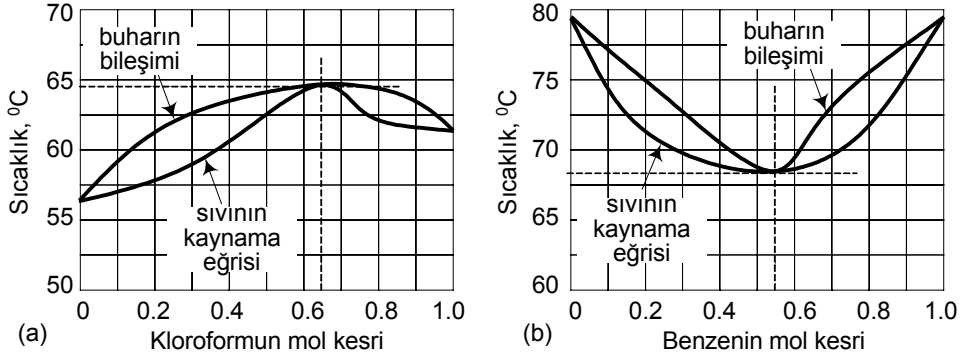
Şekil-4: Benzen-toluen sisteminin 1 atmosfer basınçta-ki denge eğrisi.

### Azeotropik karışımlar

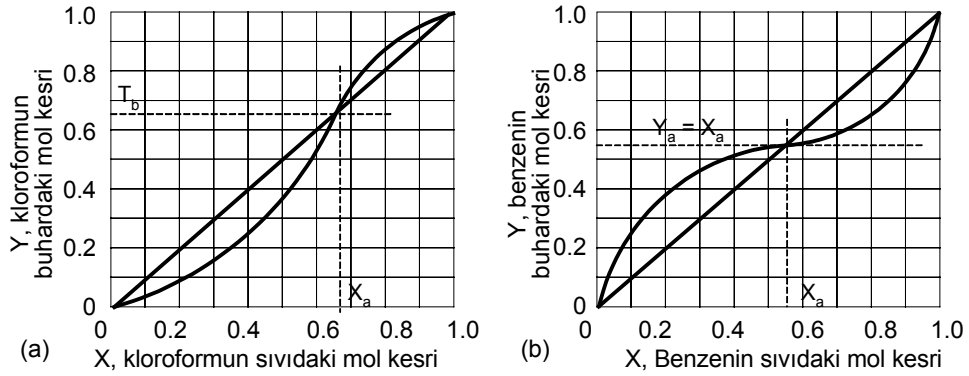
Pek çok sistem Rault Kanununa uymaz, buna rağmen bazılarının kaynama- noktası ve denge eğrileri, kalitatif olarak Şekil-3 ve 5.4'e benzer. Yani, kaynama-noktası eğrileri yay (fiyonk) şeklinde, denge eğrileri konkavdır (içbükey); kabarcıklaşma ve çiğlenme noktaları saf bileşenlerin kaynama noktaları arasındadır; herhangi bir sıvı karışımla denge halinde bulunan buhardaki A bileşeni, sıvı karışımdakinden daha fazladır.

Şekil-3 ve 4'deki eğrilere benzemeyen eğriler veren önemli sistemler vardır. Kloroform-aseton karışımı Şekil-5(a)'da, benzen-etanol karışımı Şekil-5(b)'deki gibi kaynama-noktası eğrileri verirler. Şekil-5(a)'da  $T_b$  ile tanımlanan kaynama noktası, bu ikili-karışımın  $X_a$  konsantrasyonundaki kaynama sıcaklığını gösterir; bu değer, karışımdaki iki maddenin saf haldeki kaynama noktalarından daha yüksek bir sıcaklıktır. Şekil-5(b)'de,  $X_a$  konsantrasyonundaki  $T_b$  kaynama değeri ise bu ikili- karışımın kaynadığı en düşük sıcaklıktır ve iki maddenin saf haldeki kaynama noktalarından daha düşüktür. Bu tip maksimum ve minimum kaynama noktaları gösteren karışımlara azeotroplar denir. Bir azeotrop tan üretilen buharın bileşimi, elde edildiği sıvınıninki ile aynıdır; buhar ve sıvının bileşimi değişmeden sabit basınçta distillenir. Bu koşullarda sıcaklık ta değişmeyeceğinden, azeotroplara sabit-kaynama noktalı karışımlar denir. Bir azeotrop sabit-basınçta yapılan distilasyonla bileşenlerine ayrılamaz. Bu nedenle bir azeotropu bozmak için toplam basıncın değiştirilmesi, veya üçüncü bir bileşen ilave edilmesi gerekir.

Kloroform-aseton sisteminin denge eğrileri Şekil-6(a)'da, benzen-etanol sistemi-ninki Şekil-6(b)'de görülmektedir.



Şekil-5: Azeotropik sistemler için kaynama noktası diyagramları; (a) maksimum kaynamalı azeotrop (kloroform-aseton), (b) minimum kaynamalı azeotrop (benzen-aseton) sistemleri.



Şekil-6: Azeotropik sistemler için sabit basınçta denge diyagramları; (a) maksimum kaynamalı azeotrop (kloroform-aseton), (b) minimum kaynamalı azeotrop (benzen-etanol) sistemleri.



## Relatif Uçuculuk

İkili-sistemlerdeki denge ilişkileri relatif uçuculuk ( $\alpha_{AB}$ ) terimiyle tanımlanır.

$$\alpha_{AB} = \frac{Y_A X_B}{Y_B X_A} = \frac{Y_A (1 - X_A)}{X_A (1 - Y_A)} \quad (8)$$

Sistem Rault Kanununa uyuyorsa,

$$Y_A = P_A^0 X_A \quad Y_B = P_B^0 X_B \text{ olduğundan,}$$

$$\alpha_{AB} = \frac{P_A^0}{P_B^0} \quad (9)$$

dir. Verilen bir sıcaklıkta  $P_A^0$  ve  $P_B^0$  sabittir, dolayısıyla ideal sistemlerle sabit sıcaklıktaki işlemler için  $\alpha_{AB} = \text{sabittir}$ . Sabit basınçtaki ideal sistemlerin çoğunda  $\alpha_{AB}$  sıcaklıkla çok az değişir ve sabit kabul edilebilir.

İdeal olmayan karışımlar için  $\alpha_{AB}$ , bileşimle değişir. Azetropik bir karışımda  $Y_A = X_A$ ,  $Y_B = X_B$  olduğundan,  $\alpha_{AB} = 1$  dir.  $\alpha_{AB} = 1$ , karışımın distilasyonla ayırlamaya cağını,  $\alpha_{AB} = 1.0 - 1.1$  arasındaki değerler, karışımın ayırlabileceğini, fakat zor olduğunu gösterir.  $\alpha_{AB}$  nin yükselmesi, ayırma işleminin kolaylaştığını belirtir.

## Çok Bileşenli Karışımlar

İkiden fazla bileşen içeren karışımlar için buhar-sıvı dengeleri basit grafiklerle tanımlanamaz; özellikle azeotropların (ideallikten sapma) bulunduğu hallerde. Bazı durumlarda, herbir bileşenin denge özelliklerinden çok bileşenli dengeler hesaplanabilir. Yöntem "K (dağılım) faktörü" denilen kavrama dayanır:

$$K_i = \frac{Y_{ei}}{X_{ei}}$$

$Y_{ei}$  ve  $X_{ei}$ , sırasıyla, buhar ve sıvı fazlarındaki i bileşenin buhar ve sıvı denge mol kesirleri,  $K_i$  i bileşenin K faktörüdür.  $K_i$  sıcaklığa, basınca ve sıvı fazın bileşimine bağlıdır. Bazı özel durumlarda, örneğin orta basınçlarda düşük molekül ağırlıklı hidrokarbon karışımları gibi, K değeri bileşime bağlı olmayıp, sadece sıcaklık ve basınca bağlıdır. (Hidrokarbonların K değerleri Ek-19'daki nomogramlarla gösterilir; sabit basınçtaki  $K = Y / X$  - sıcaklık eğrilerine üç örnek, Ek-20 de verilmiştir.)

Çok bileşenli karışımların denge hesaplamalarında K değerleri kullanılır (belirtilen sıcaklık ve basınçta). Mol kesri tanımına göre,

$$\sum X_{ei} = \sum Y_{ei} = 1.0 \text{ olduğundan,}$$

$$\sum K_i X_{ei} = 1.0 = \sum \frac{Y_{ei}}{K_{ei}}$$

$\Sigma$  işareti, sistemdeki tüm bileşenleri kapsar. Sıvı fazın bileşimi bilindiğinde, yukarıdaki eşitlikten buhar fazın, bu fazın bileşimi bilindiğinde sıvı fazın bileşimi hesaplanabilir. Hesaplarda sıcaklık (veya basınç) sabittir; yukarıdaki eşitlik gerçekleşinceye kadar, denemeyle diğerine tahmini değerler verilir.

### Gazların Çözünürlüğü

Gaz-absorbsiyon işlemlerinde denge, uçucu olmayan absorblayıcı bir sıvı ile gaz arasında kurulur. Sıvı içinde çözünen gaz, karışımından, sıvıda da çözünmeyen çok miktardaki bir taşıyıcı gaz ile çekilir (uzaklaştırılır). Sıcaklık, basınç ve bir fazdaki madde konsantrasyonu bağımsız değişkenlerdir. Sıvı fazdaki madde mol kesri  $X_e$  nin, buhar fazındaki mol kesri  $Y_e$  ye karşı grafiğe alınmasıyla denge eğrisi elde edilir. Bu eğrinin elde edilebileceği veriler tablolarda bulunabilir; tablolarda, maddenin kısmi basıncı,  $p_A$  (mmHg)-sıvıdaki konsantrasyonu,  $c_A$  (lb madde/100 lb veya g madde/100 g çözücü) verilir.

Henry Kanununa uygun gazlar için (oksijen, karbon dioksit, hava gibi) Henry Kanunu sabiti  $H_A$ , Denklem(3) ile tanımlanır.

$$p_A = H_A X_e, \text{ veya } p_A = H_A' c_A$$

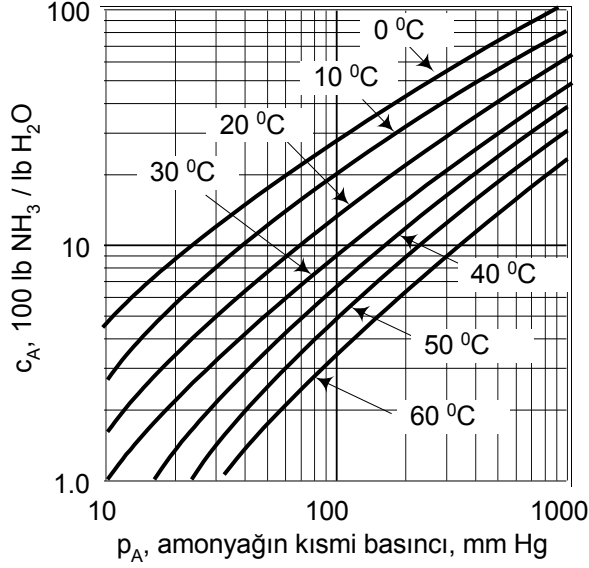
Burada  $p_A$  = maddenin kısmi basıncı (mm Hg),  $c_A$  = maddenin sıvıdaki konsantrasyonudur (lb madde / 100 lb veya g madde / 100 g çözücü).

$H_A'$  yı, mol kesirleri cinsinde denge eğrisinin eğimi olan  $m$  ye çevirmek için aşağıdaki eşitlik kullanılır.

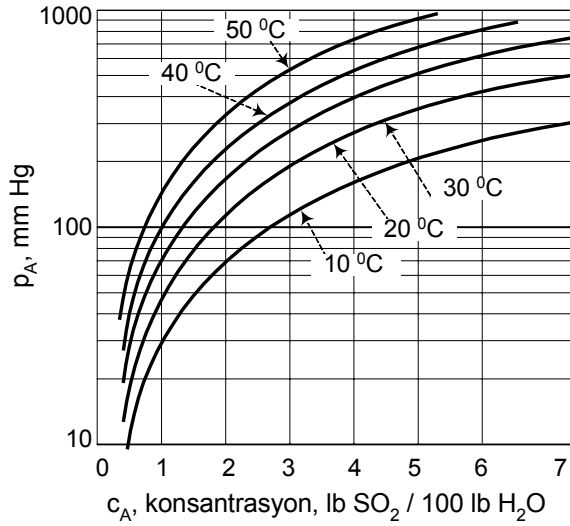
$$m = \frac{100 H_A' M_A}{760 P_T M_B (1 - X_e)} = \frac{Y_e}{X_e}$$

$M_A$  = maddenin molekül ağırlığı,  $M_B$  = sıvı çözücünün molekül ağırlığı,  $X_e$  = maddenin, dengede sıvıdaki mol fraksiyonu,  $P_T$  = toplam basınç (atm) tır. Denklemdenki  $(1 - X_e)$  değeri, Henry Kanunu sadece seyreltik çözeltilere uygulandığından 1 kabul edilir. Bu durumda, Henry Kanununa uyan sistemler için  $Y_e$  ve  $X_e$  arasındaki denge bağıntısı, orijinden geçen ve eğimi  $m$  olan düz bir doğrudur. Çözünürlüğü daha fazla olan gazlar için kısmi basınçları konsantrasyon ve sıcaklığın fonksiyonu-

nu olarak gösteren verilere gereksinim vardır. Şekil-7 ve 8, sudaki amonyak ve sudaki  $\text{SO}_2$  nin verilerine göre çizilmiş eğrileri gösterir. Heriki eğri de  $p_A - c_A$  ya göre çizilmiştir.  $X_e - Y_e$  eğrisi üzerindeki noktalar, bu verilerden hesaplanabilir.



Şekil-7: Amonyakın sudaki çözünürlüğü.



Şekil-8: Kükürt dioksitin sulu çözeltilisi üzerindeki kısmi basıncı.

**ÖRNEK:**

Kükürt dioksit (A) – hava – su (B) sisteminin mol fraksiyonları birimleri ile, Şekil-8'deki konsantrasyon aralığında denge eğrisini çizin.  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$  dir. Mol fraksiyonları birimleri  $X_e$  ve  $Y_e$ ,  $M_A = 64$ ,  $M_B = 18$  dir.

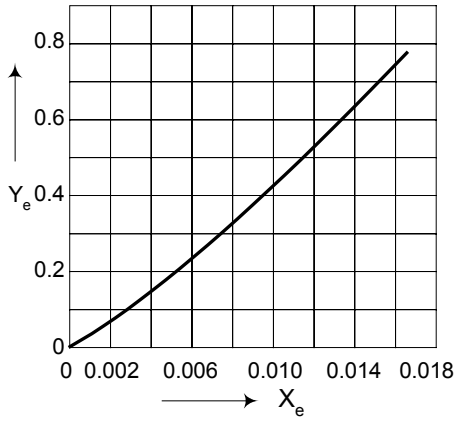
**Çözüm:**

$$Y_e = \frac{p_A}{760}$$

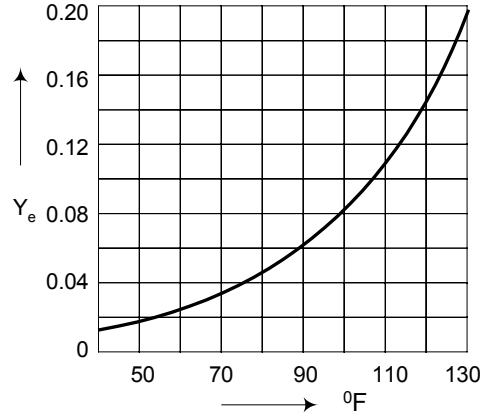
$$X_e = \frac{c_A / M_A}{c_A / M_A + c_B / M_B}$$

$$X_e = \frac{c_A / 64}{c_A / 64 + 100 / 18}$$

Şekil-8'deki eğriden  $c_A = 1, 2, 3, 4, 5, 6 \text{ g SO}_2 / 100 \text{ g su}$  değerlerine karşı  $p_A$  değerleri okunur ve yukarıdaki eşitliklerde yerine konularak  $Y_e$  ve  $X_e$  mol kesirleri hesaplanır. Bu değerler ile  $Y_e - X_e$  denge eğrisi çizilir (Şekil-9).



Şekil-9: Kükürt dioksitin 1 atmosfer basınç ve  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  deki denge eğrisi.



Şekil-10: Hava – su sisteminin 1 atmosfer basınçtaki denge eğrisi.

## Nem Giderme İşleminde Denge

Nemlendirme ve nem giderme işlemlerinde sıvı faz tek saf bileşendir. Madenin gaz fazındaki denge kısmi basıncı, sisteminin toplam basıncı sabit tutulduğunda, sadece sıcaklığın fonksiyonudur. Orta basınçlarda ise, denge kısmi basıncı toplam basınçtan bağımsızdır ve sıvının buhar basıncına eşittir. Gaz fazında denge kısmi basıncı, Dalton Kanunu uygulanarak denge mol fraksiyonuna ( $Y_e$ ) çevrilebilir. Sıvı saf olduğundan  $X_e = 1$  dir. Denge verileri çoğu kez  $Y_e - T$  şeklinde verilir. Hava-su sistemi için 1 atm deki denge eğrisi Şekil-10'da görülmektedir. Gaz fazındaki madde konsantrasyonuna bazan "nem = H" adı verilir (hava-su sisteminde olduğu gibi).

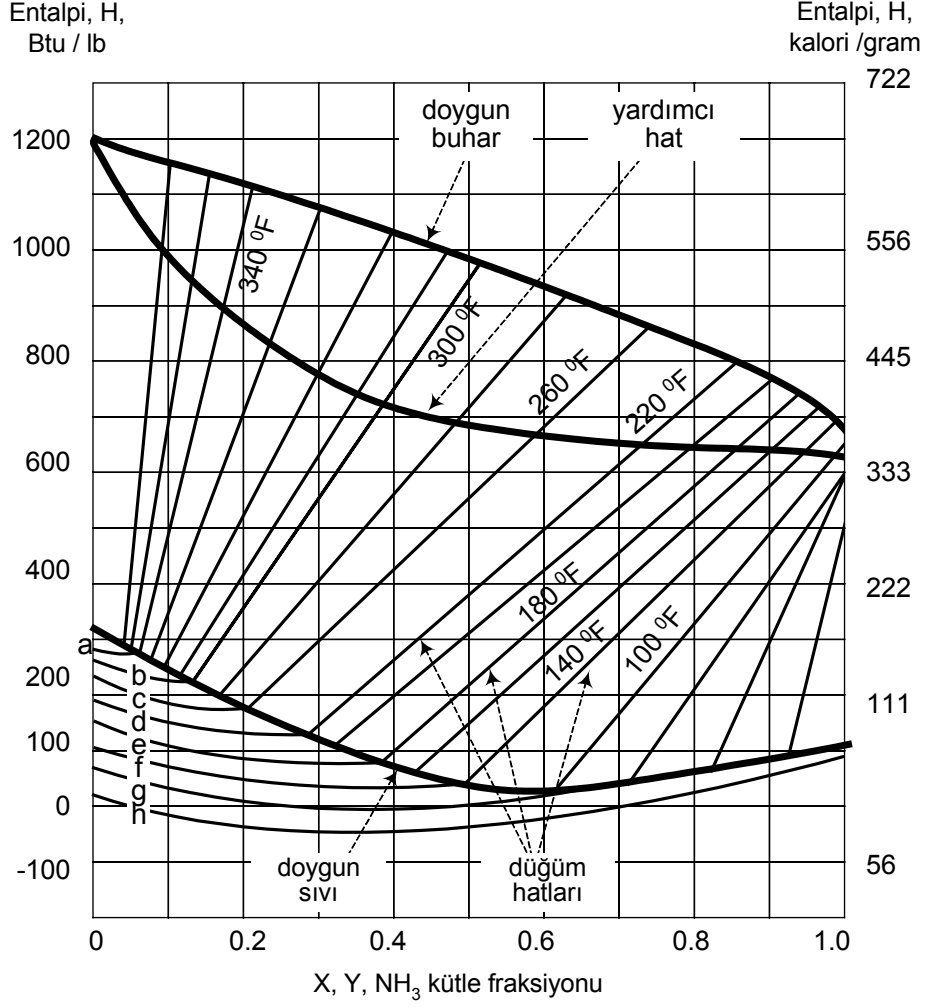
## Entalpi-Konsantrasyon Diyagramları

Absorbsiyon ve distilasyon problemlerinin çoğunda iç ısıların, karışma ısılarının ve karışımı oluşturan bileşenlerin hissedilir ısılarının dikkate alınması gerekir. İkili sistemler için bu değerler ve denge verileri bir entalpi-konsantrasyon diyagramı üzerinde gösterilir. Böyle bir diyagram kütle veya mol bazına göre hazırlanır. Amonyak-su karışımları için çizilmiş bir entalpi-konsantrasyon diyagramı Şekil-11'de görülmektedir.

Bu şekil, 10 atm sabit basınçta uygulanır. Apsis, bir amonyak-su karışımındaki amonyağın (uçucu bileşen) kütle kesri, ordinat karışımın öz entalpisi (Btu/lb) dir. Entalpiler seçilen standart halleri gösterir. Şekildeki saf suyun standart hali 32 °F (0 °C) ve 1 atm dir. Sabit basınçta 1 lb doygun sıvının veya doygun buharın entalpisi sadece kaynama noktasına bağlı olduğundan (kabarcıklenme noktası da sadece konsantrasyona bağlı olduğundan), entalpi değerleri konsantrasyonun fonksiyonu olarak grafiğe alınabilir. Doygun sıvının ve doygun buharın öz entalpilerini gösteren eğriler Şekil-11'de verilmiştir. Doygun buharın öz entalpisi  $H_Y$ , doygun sıvının  $H_X$  (Btu/lb) ile gösterilsin. Bu durumda  $H_X - X$  değerleri ile doygun sıvının,  $H_Y - Y$  değerleri ile de doygun buharın eğrileri çizilir. A bileşeninin sıvıdaki ve buhardaki kütle kesirlerini gösteren X ve Y değerleri diyagramın apsisine alınmıştır. Entalpi-konsantrasyon diyagramına HX diyagramı da denir. Doygun buhar eğrisinin üstünde kalan tüm noktalar aşırı-ısınmış (kızgın) buharı, sıvı eğrisinin altında kalanlar kabarcıklenme noktalarının altındaki sıvıları tanımlar; iki eğri arasındaki tüm noktalar ise doygun-sıvı ve doygun-buhar karışımlarına aittir. Sıvı bölgedeki izoterm, konsantrasyon ve sıcaklığın fonksiyonu olarak, sıvı karışımların entalpilerini verir.

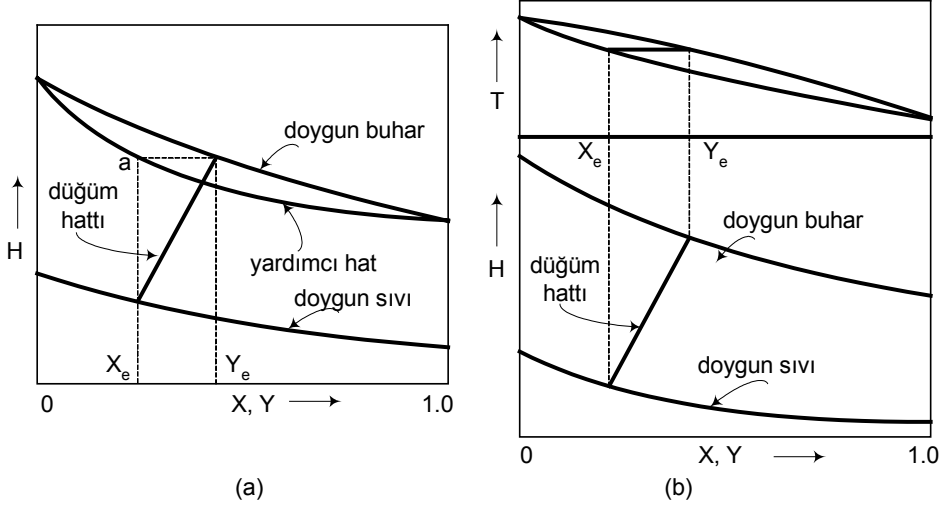
Sıvı ve buhar fazları arasındaki denge, doymun-sıvı hattı ve doymun-buhar hattını birleştiren düz çizgilerle gösterilir. Bu düz çizgilere "tie bağları(düğüm hatları)" denir. Herhangi bir tie bağının uçlarının apsisleri  $X_e$  ve  $Y_e$  değerlerini tanımlar; bunlar  $(X_e, Y_e)$ , denge eğrisindeki bir noktanın koordinatlarıdır. Her tie bağı, karışık-faz bölgesinde bir izotermdir. Şekil-11'deki tie bağları, Şekil-2'deki gibi bir kaynama-noktası diyagramının kabarcıklaşma-noktası ve çığlenme-noktası arasındaki yatay hatların karşılığıdır.

Tie bağlarının sayısı sonsuzdur; Şekil-11'de birkaç tanesi gösterilmiştir. Diğer tie bağlarının elde edilmesi için bir interpolasyon yapılması gerekir; veya, daha doğru çizimler için, Şekil-12(a)'da görülen yöntem kullanılır. Herbir tie bağı için Şekilde (a) ile gösterilen bir nokta elde edilir. Bunun için, tie bağının alt ucundan dik, üst ucundan yatay birer doğru çizilir; doğruların kesiştiği nokta a noktasıdır. Çok sayıda tie bağı için bu şekilde saptanan noktalarla "yardımcı eğri" adı verilen eğri elde edilir. Böylece istenilen bir  $X_e$  veya  $Y_e$  değerine ait tie bağı önceden hazırlanan bu yardımcı eğri yoluyla kolaylıkla bulunabilir. Tie bağlarının elde edilmesinde bir başka güzel yöntem de, entalpi-bileşim diyagramının hemen üstüne bir yardımcı sıcaklık-bileşim diyagramı çizme yöntemidir (Şekil-12b).



- a. 340 °F   b. 300 °F   c. 260 °F   d. 220 °F  
 e. 180 °F   f. 140 °F   g. 100 °F   h. 60 °F

Şekil-11: Amonyak-su karışımlar, entalpi-konsantrasyon diyagramı ( $p = 10 \text{ atm.}$ )



Şekil-12: Tie bağı çizim yöntemleri; (a) yardımcı eğri, (b) sıcaklık-bileşim diyagramı, yöntemleri

## b. Sıvı-Sıvı Dengeleri

Sıvı ekstraksiyonunda faz dengeleri, A maddesinin, birbirinde karışmayan veya kısmen karışan B ve S gibi iki sıvı arasındaki dağılımını gösterir. Burada iki hal söz konusudur; birincisi, A maddesi bulunduğu durumda bile, B ve S nin birbirindeki çözünürlüğünün ihmal edildiği; ikincisi, bu çözünürlüğün dikkate alındığı durumlardır.

Dengeye ulaşıldığında B fazı (+ bir miktar çözülmüş A) S, S fazı (+ bir miktar çözülmüş A) B maddesi içermez; iki fazda bulunan A maddeleri arasında basit bir denge kurulmuştur. Bu durum gaz absorpsiyon işlemine benzer ve denge eğrisi  $X_e - Y_e$  eğrisi şeklindedir. Seyreltik çözeltilerde Henry Kanunu geçerlidir.

Bazı sistemlerde denge eğrisi geniş bir konsantrasyon aralığında düz doğru şeklindedir. Gazların sıvılarda çözünürlüğündeki gibi, denge sıcaklığa bağlıdır; fakat gaz-sıvı dengelerinin tersine sıvı-sıvı dengeleri basınca bağlı değildir.

### Üçgen Koordinatlar

Seyreltici ve çözücünün birbirindeki çözünürlüğü önemli olduğunda, çözünürlük ve denge ilişkisi üçgen koordinatlar üzerinde gösterilir.



Bu yöntemde üçlü bir karışımın bileşimi, Şekil-13'de görüldüğü gibi, bir eşkenar üçgenin içindeki bir nokta ile tanımlanır.

Üçgen diyagramın bazı önemli özellikleri vardır. Üç bileşenin konsantrasyonları,  $X_A$ ,  $X_B$ ,  $X_S$  ve  $Y_A$ ,  $Y_B$ ,  $Y_S$  ile gösterildiğinde,

$$X_A + X_B + X_S = 1 \quad (11)$$

$$Y_A + Y_B + Y_S = 1$$

dir. Bu diyagramlarda mol kesirleri veya kütle kesirleri kullanılabilir; kütle kesirleri kullanımı daha yaygındır. Eşkenar bir üçgenin içindeki bir noktadan kenarlara çizilen dik doğruların uzunlukları toplamı, üçgenin yüksekliğine eşittir (geometrik kural). Buna göre üçlü bir karışımı tanımlayan üçgenin yüksekliği, 1 birime eşit olur. M noktasından kenarlara çizilen dik doğruların toplamı 1 birim olacağına göre, doğruların uzunlukları kıyaslandığında, %20 A maddesi ( $X_A = 0.2$ ), %30 B maddesi ( $X_B = 0.3$ ), %50 S maddesinin ( $X_S = 0.5$ ) bulunduğu, dolayısıyla,

$$X_A + X_B + X_S = 1$$

olduğu görülür.

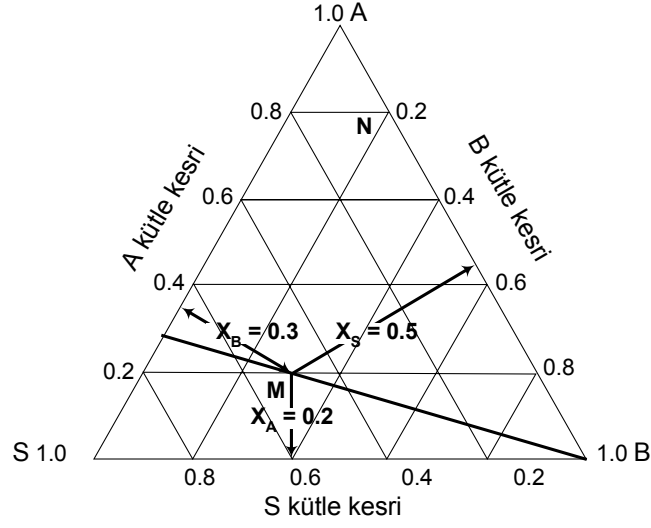
Üçgenin bir kenarı iki-bileşenli karışımları tanımlar; N noktası %80 A, %20 B maddesi içerir, S yoktur.

### **Çözücü ve Seyrelticiin Kısmen Karıştığı Halde Sıvı-Sıvı Dengesi**

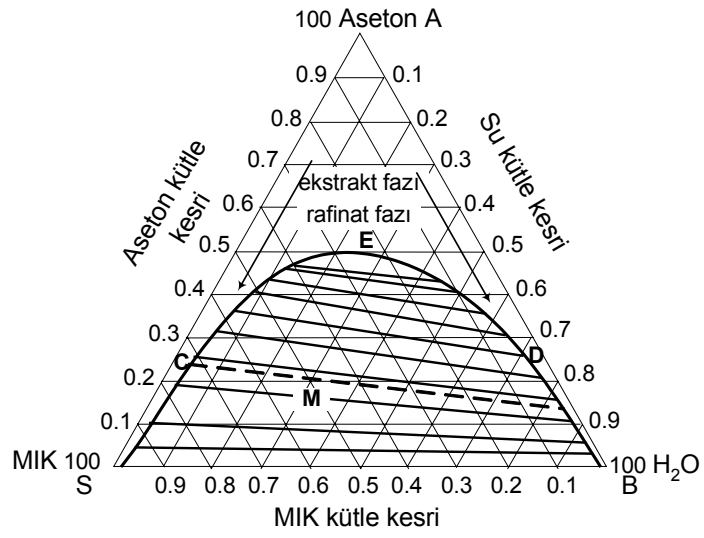
Aseton-metil izobütil keton (MIK)-su sisteminde 25 °C deki dengeyi tanımlayan üçgen diyagram, Şekil-14'de görülmektedir. MIK çözücü, aseton sudan ekstrakt edilecek madde, su seyreltici dir.

MIK, suda %2 kadar çözünür. Suyun MIK daki çözünürlüğü de %2 kadardır. Bu durum Şekil-14'deki B ve A noktalarıyla gösterilmiştir A ve B noktaları arasındaki herhangi bir MIK-su konsantrasyonundaki karışım iki tabaka içerir.

MIK ve su karışımına aseton ilave edildiğinde, aseton tabakalar arasında dağılır ve tabakaların bileşimi iki çözünürlük eğrisiyle tanımlanır: (1) su tabakası veya rafinat fazı, (2) MIK tabakası veya ekstrakt fazı. BDE hattı doymuş su tabakasının bileşimini, ACE hattı doymuş MIK tabakasını gösterir.



Şekil-13: Üçgen koordinatlar

Şekil-14: Aseton-MIK-su sistemi, 25<sup>0</sup>C da.

Karışımın toplam aseton içeriği arttığında, her iki fazdaki aseton konsantrasyonu da artacağından, çözünürlük eğrileri birbirine yaklaşır. İki faz E noktasında birbirinin aynısı olur. Her iki eğri üzerindeki bu noktaya "eş çözünürlük = bükülme (plait) noktası" denir.

Kubbe-şeklindeki ABEDC eğrisinin altındaki alan, dengede iki-sıvı tabaka oluşturan tüm karışımların bileşimlerini gösterir. Kubbenin dışında kalan bütün noktalar tek-fazlı karışımlara aittir. Örneğin M noktası %70 aseton, %20 MİK, %10 sudan oluşan homojen bir karışımı tanımlar.

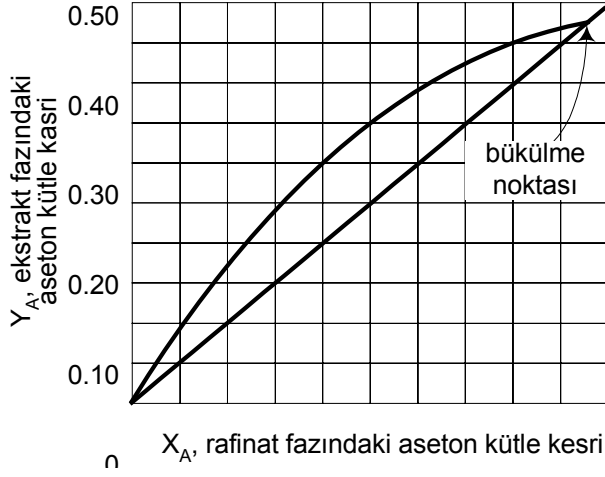
Entalpi-konsantrasyon diyagramlarında olduğu gibi, üçgen diyagramlardaki dengeler de tie bağlarıyla gösterilir. Bunlar, iki çözünürlük eğrisi üzerindeki noktaları birleştiren düz hatlardır. Bir tie bağının uçları, dengede, iki fazın noktalarını verir. Eş çözünürlük noktasına yaklaştıkça tie bağlarının boyu kısalır ve eş çözünürlük noktasında sıfır olur.

Kubbe içindeki her nokta bir tie bağı üzerinde bulunur. Bilinen tie bağları arasında interpolasyon için çeşitli grafik yöntemler vardır. Diyagramı çizgilerle karalamak için bir dağılım eğrisi çizilir. Bunun için,  $Y_A$  = bir fazdaki aseton konsantrasyonunu,  $X_A$  = diğer fazdaki aseton konsantrasyonunu göstermek üzere, bir  $Y_A - X_A$  eğrisi çizilir. Bu eğriden tie bağı verileri elde edilir. Dağılım eğrisi,  $X = Y$  köşegeni üzerinde, eş çözünürlük noktası konsantrasyonunda sonlanır. Bu eğri, distilasyon ve absorpsiyondaki XY eğrisine benzer. Aseton-MİK-su sistemi için çizilmiş böyle bir eğri Şekil-15'de görülmektedir.

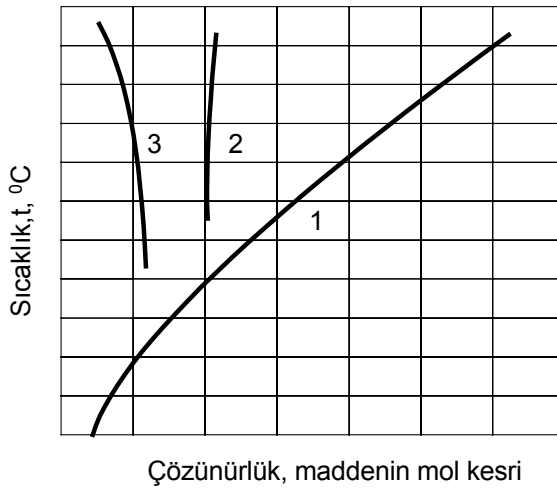
Bir fazdaki aseton konsantrasyonu bilindiğinde tie bağlarından yararlanılarak, dağılım eğrisinden diğer fazdaki aseton konsantrasyonu bulunur.

### c. Gaz - Katı ve Gaz - Sıvı Dengeleri

Akışkan bir faz (sıvı veya gaz olabilir) ve bir katı arasındaki denge, buhar-sıvı veya sıvı-sıvı dengelerinden çok daha karmaşıktır. Dağılım ilişkileri sıcaklığa ve sistemdeki bileşenlerin kimyasal yapısına bağlı olduğu gibi, katının fiziksel şeklinden, hazırlanma yönteminden ve geçmişinden de etkilenir. Birbirine benzer sistemler çok farklı sonuçlar verebilir. Sıvı-katı dengelerini tanımlayan teoriler sınırlıdır ve deneysel verilerle doğrulanması gerekir.



Şekil-15: Aseton-MIK-su sistemi için 25 °C deki  $X_A$ - $Y_A$  eğrisi.



Şekil-16: Çözünürlük eğrileri; sulu çözeltilerde, (1)  $KNO_3$ , (2)  $NaCl$ , (2)  $MnSO_4.H_2O$

### Katı Ekstraksiyonu (Leaching)

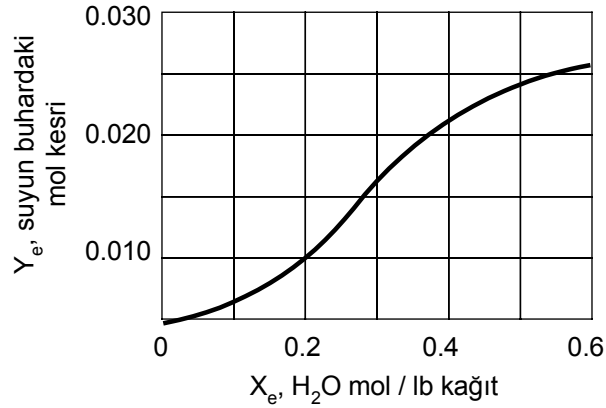
Katı ekstraksiyonunda iki durum bilinmelidir: (1) Katı, fazla miktarda bir sıvı çözücüyle etkileştiğinde, içindeki çözünebilir kısmın (katı) tümü sıvıda çözünür; dengede, çözelti içerdiği katı ile doymun halde değildir ve aynı bileşimde bir miktar çözelti katı faz içinde kalır. (2) Çözücü yeterli miktarda değilse katı fazdan, çözebileceğinden daha az çözünebilir madde ekstrakt eder; bu durumda ise bir kısım madde hala katı faz içinde kalır, fakat sıvı faz doymun haldedir.

### Kristalizasyon

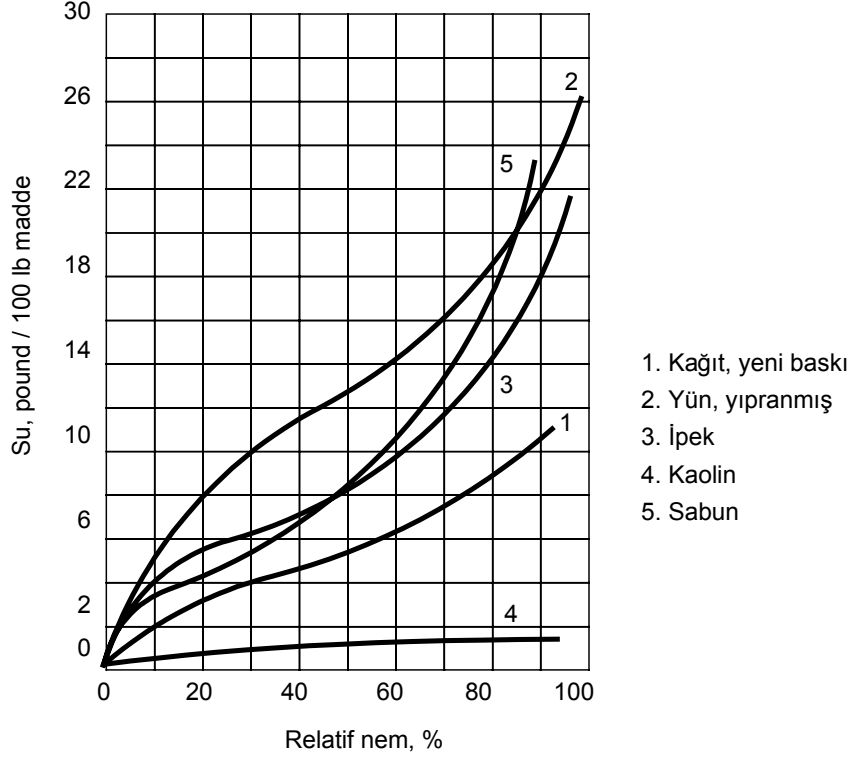
Kristalizasyon işleminde, ana-sıvı doymun hale geldiğinde dengeye ulaşır. Çözünürlük verileri standart tablolarda bulunur. Çözünürlüğü sıcaklığın fonksiyonu olarak veren tipik eğriler Şekil-16'da görülmektedir. Pek çok madde şekildeki (1) eğrisi gibi bir çözünürlük gösterir; çözünürlük, sıcaklıkla az veya çok hızla artar. (2) Eğrisine uyan madde sayısı azdır; bunların çözünürlüğü sıcaklıkla çok az değişir. "Ters çözünürlük eğrisi" denilen (3) deki eğriye göre çözünmede, sıcaklığın artması çözünürlüğü azaltır.

### Kurutma

Kurutmada, bir katı ve nemli hava (veya nemli gaz) arasındaki denge ilişkisi önemlidir. Şekil-17'de, hava-su-kağıt hamuru sisteminin 25 °C deki denge bağıntısı görülmektedir; nem içeriği molal birimlerle verilmiştir.



Şekil-17: Hava-su-kağıt hamuru sisteminde denge eğrisi, (basınç, 1 atm.)



Şekil-18: Denge-nem eğrileri, sıcaklık 25 °C.

Katılar için nem dengeleri, daha çok, hava veya gazın relatif nemi ve katının nem içeriği (lb su/100 lb kuru-katı) arasındaki bağıntı şeklinde verilir. Şekil-18'de bazı örnekler görülmektedir. Apsisler, lb su/lb kuru hava birimine dönüştürülebilir.

#### Denge Nemi ve Serbest Nem:

Islak bir katı, kendinden daha az nemli havayla temas ettirildiğinde nem-denge eğrisinde görüldüğü gibi, nem kaybeder ve hava ile dengeye gelinceye kadar kurur; havanın ıslak katıdan daha fazla nemli olması durumuna ise, dengeye gelinceye kadar havadan nem absorblar. Bir kurutucuya giren hava nadiren tam kurudur, çoğu kez biraz nemlidir ve belirli bir relatif neme sahiptir. Kurutucudan çıkan katının nem içeriği giren havanın nemini karşılayan denge-neminden daha

az olamaz. Giriş havasının içerdği ve katıdan uzaklaştırılmayan suya "denge-nemi" denir.

Katının toplam-suyu ve denge-nemi arasındaki fark "serbest su (nem)" olarak bilinir. Bu tanımlamaya göre

$$X_T = \text{toplam-nem}$$

$$X^* = \text{denge-nemi ise,}$$

$$\text{serbest nem } X = X_T - X^* \text{ dir.}$$

Kurutma hesaplarında daha çok X değerleri kullanılır.