



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK BÖLÜMÜ

VAN DER WAALS HAL DENKLEMİ VE ÇEKİRDEKLEŞME

ABDULLAH ESER
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Prof. Dr. Rıza OĞUL
Danışman

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

VAN DER WAALS HAL DENKLEMİ VE ÇEKİRDEKLEŞME

Abdullah ESER

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Rıza OĞUL

Damlacık oluşumları genellikle sıvı-gaz faz dönüşümleri sırasında gözlenmektedir. Sıvı gaz faz dönüşümleri, galaksi oluşumları, süpernova patlamaları, nükleer buharlaşma ve parçalanma teorisi, atomik salkımların ayrışması, Bose yoğunlaşması gibi çok geniş bir alanda uygulanmaktadır.

Bu çalışmada, amacımız su için sıvı-gaz geçişleri sırasında su damlacıklarının oluşum sürecini incelemektir. Faz eğrisiyle spinodal eğri arasında olan çekirdekleşme sürecinde, gaz fazından sıvı fazına geçiş esnasındaki çekirdekleşmeyi sıvı-damlası oluşumu olarak inceledik. Serbest enerji değerlerini damlacık yarıçaplarının ve superdoyum oranlarının bir fonksiyonu olarak hesapladık. Ayrıca, indirgenmiş basınç, sıcaklık ve superdoyum değerlerini de Van der Waals denklemini kullanarak hesapladık.

Anahtar Kelimeler : Faz dengesi, durum denklemi, kritik sıcaklık, spinodal bozulma, faz eğrisi, serbest enerji, yüzey gerilim katsayısı, süperdoyum oranı, homojen çekirdekleşme ve damlacık oluşumu

ABSTRACT

M.S. Thesis

VAN DER WAALS EQUATION OF STATE AND NUCLEATION THEORY

Abdullah ESER

Selçuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Rıza OĞUL

The droplet formations are usually observed during the liquid-gas phase transitions. The liquid-gas phase transitions are applied in a wide range of field, such as; the search of galaxy formations, formation of supernova explosion, the theory of nuclear evaporation and fission, decomposition of solid atomic cluster, formation of Bose condensation and so on.

Our purpose in this study first, is to investigate the basis of phase transition theory and then, through provided information to explain physical formation of water droplets during the liquid-gas phase transition. Free energy values for the various supersaturation ratios in the period of nucleation in between coexistence line and spinodal line, are calculated. We have determined the values of the free energy change as a function of droplet radius and supersaturation ratio. We also calculate the values of reduced variables such as reduced temperatures, pressures and supersaturation ratios on the basis of Van der Waals theory.

Key Words: The equilibrium of phases, equation of state, critical temperature, spinodal decomposition, coexistence line, free energy, coefficient of surface tension, supersaturation ratio, homogeneous nucleation and droplet formation.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilmeleri Enstitüsü Fizik Ana Bilim Dalı'na Yüksek Lisans Tezi olarak sunuldu.

Saf maddelerin bazı fiziksel özellikleri, termodinamik fazlar arası denge ve suyun sıvı-gaz faz geçişleri esnasında su damlacıklarının oluşumu ve bu sırada sıvı katı geçişinin birlikte bulunduğu (coexistence) bölgeyi ve spinodal çizgi arasında olan, çekirdekleşme sürecindeki, serbest enerjinin büyüklüğünü damla yarıçapına bağlı olarak, çeşitli değerler için hesaplandı

Bu çalışmanın hazırlanmasında bana gösterdiği, destekten dolayı, sayın hocam Prof. Dr. Rıza OĞUL'a ve yardımlarından dolayı da Arş. Gör. Mehmet ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Abdullah ESER

Konya, 2007

SİMGELER

C : Isı kapasitesi

G : Gibbs serbest enerjisi

r^* : Kritik yarıçap

T_c : Kritik sıcaklık

P_c : Kritik basınç

T_c : Kritik sıcaklık

W : Yapılan iş

μ : Molekül başına Gibbs serbest enerjisi

σ : Yüzey alanı

γ : Yüzey gerilim katsayısı

ΔH : Entalpi değişimi

ΔS : Entropi fonksiyonu

ΔU : İç enerji değişimi

S : Aşırı doyma oranı

A : Damlacık alanı

K : Boltzmann sabiti

1. GİRİŞ

İçeriğinde sıvı-gaz faz geçişleri esnasında damlacık oluşumu olan bu çalışmanın konusu, çeşitli bilimsel toplulukların yoğun ilgisini çekmiştir. Galaksi oluşumunun incelenmesi, aerosol oluşması, metal alaşımların oluşması, yüksek enerjili nükleer çarpışmalarda oluşan quark-gluon plazması, Bose yoğunlaşması, çok küçük katı atomik salkımların ayrışması, kristal fazlarının açıklanması ve nükleer buharlaşma ve parçalanma teorisi gibi konularda faz geçişi kullanılmıştır.(Poole 1993)

Genellikle, deneysel olarak karşılaşılan problem, dengenin nasıl kontrol edileceği ve muhtemel faz geçişlerini tanımlamak için kullanılacak termodinamik değişkenlerin gözlenen niceliklerden nasıl türetilceğidir.

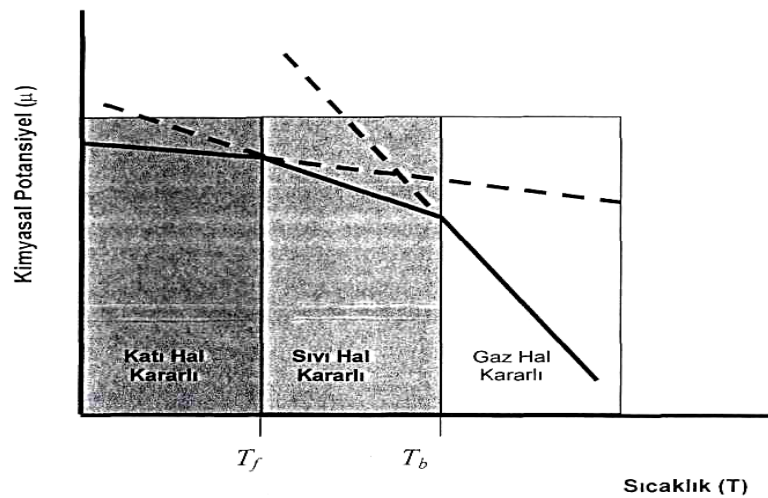
Bu çalışma konusu, herhangi bir homojen madde yoğunluğunun değişimi, spinodal bozulması ve damlacıkların çekirdekleşmesi olarak sınıflandırılabilir. Spinodal bozulma, küçük genlikli dalgalanmaların büyümesinin bir sonucu olarak maddenin bozulduğu bir alanda ve izotermal spinodal çizginin sınırladığı bölge içinde gerçekleşir. Sınırlandırılmış bölgedeki çekirdekleşme esnasında yine de büyük genlikli dalgalanmaların bir sonucu olarak coexistence çizgisinin içinde her yerde damlacıklar oluşabilir.

Saf maddelerin bazı fiziksel özellikleri ile bu özelliklerdeki değişimleri, termodinamik fazlar arasındaki denge koşullarını, kararlı sıvıların termodinamiği ve spinodal bozulmasını, homojen çekirdekleşme ve damlacık oluşumunu inceleyeceğiz.

2. SAF MADDELERİN BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ ve BU ÖZELLİKLERDEKİ DEĞİŞMELER

2.1. Faz Kararlılığı

Saf bir maddenin kimyasal bileşiminin ve fiziksel halinin her noktasında aynı olduğu bölge o maddenin bir fazıdır. Bir maddenin katı, sıvı ve gaz fazları vardır. Bir fazın diğer bir faza kendiliğinden dönüşümü olan faz dönüşümü, belirli bir basınç için belirli bir sıcaklıkta meydana gelir. Nitekim 1 atm'de 0°C'nin altında buz, suyun kararlı fazıdır, 0°C'nin üzerinde ise sıvı faz daha karardır. Bu, 0°C'nin altında buzun kimyasal potansiyelinin sıvı suyun kimyasal potansiyelinden daha düşük olduğunu gösterir.



Şekil 2.1. Bir maddenin katı-sıvı ve gaz fazlarının kimyasal potansiyellerinin sıcaklıkla değişiminin şematik olarak gösterimi

Faz dönüşümleri incelenirken, dönüşümün termodinamik yorumu ile dönüşümün gerçekte olduğu hız arasındaki farkın ayırt edilmesi her zaman önemlidir. Termodinamik açıdan istemli olacağı tahmin edilen bir dönüşüm, pratikte fark edilmeyecek kadar yavaş olabilir. Örneğin, normal sıcaklık ve basınçta grafitin kimyasal potansiyeli, elmasinkinden daha düşüktür, dolayısıyla termodinamik olarak elmasın grafitte dönüşme eğilimi vardır. Ancak, bu dönüşümün gerçekleşebilmesi için, karbon atomlarının yerleşim yerlerinin değişmesi gerekir; bu ise katı halde yüksek

sıcaklıklarda bile ölçülemeyecek kadar yavaş bir olaydır. Gaz ve sıvılarda moleküllerin hareketliliği, faz dönüşümünün hızlı bir şekilde meydana gelmesini sağlar, halbuki katılarda termodinamik kararsızlık sonsuza yakın sürelerde kalıcı olabilir. Kinetik olarak dönüşümü engellendiği için, kalıcı olan termodinamik bakımdan kararsız fazlar, yarı kararlı faz olarak adlandırılır. Normal şartlarda elmas karbonun yarı kararlı bir fazıdır.

2.2. Saf Akışkanların Termodinamik Özelliklerindeki Değişimler

2.2.1. Hal Denklemleri

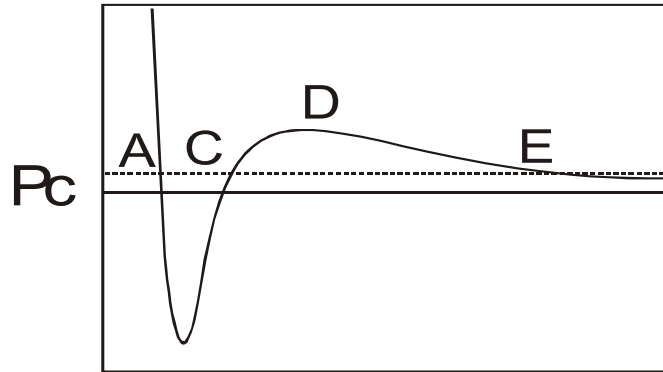
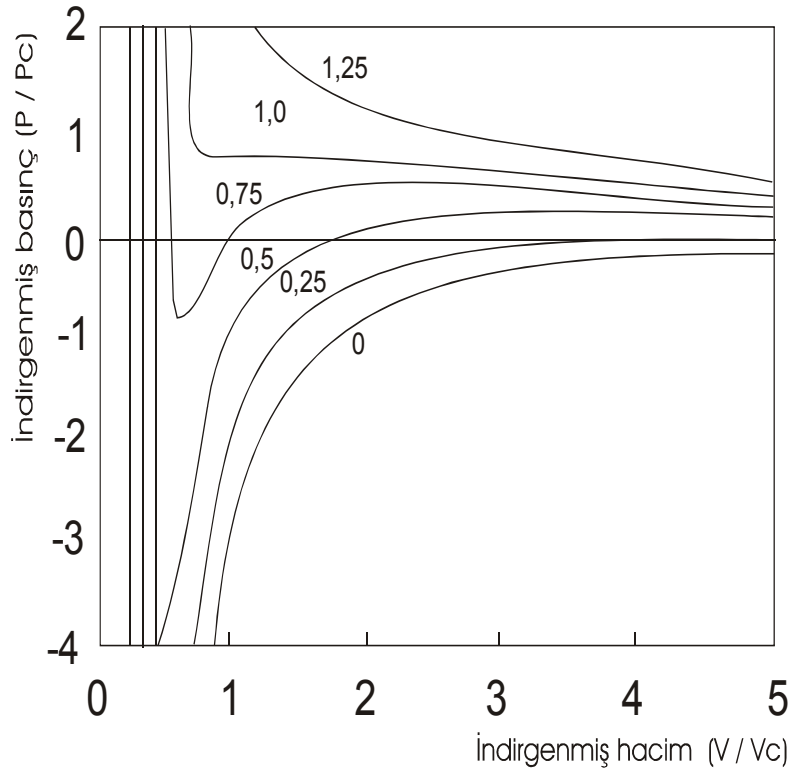
Termodinamikte, gazların ve sıvıların basınç-hacim-sıcaklık ilişkileri durum denklemleri ile belirlenir. Fizik, kimya, kimya mühendisliği gibi alanlarda sıklıkla kullanılan deneysel ve yarı deneysel pek çok denklem vardır.

İdeal olmayan gazların P-V-T değişimleri ideal gaz kanunlarıyla incelendiğinde deneysel bulgularla, hesaplanan değerler arasında büyük bir sapmanın olduğu görülmektedir. Gerçek gazlarla ilgili genel ifadeleri türetirken, ideallikten sapmaya neden olacak temel faktörleri göz önüne alarak, ideal gaz denkleminde bazı düzeltmeler yapılmalıdır. (Hijmans 1999) Bu amaca uygun olarak ilk kez Van der Waals, yüksek yoğunluktaki gaz moleküllerinin hacminin ortam hacmi yanında ihmal edilemeyecek büyüklükte olduğunu ve moleküller arası çekim kuvvetlerinin gaz basıncında azalmaya neden olacağını göz önüne alarak kendi adıyla anılan hal denklemini teklif etmiştir.

$$\left(P + \frac{N^2\alpha}{V^2}\right)(V - N\beta) = NkT \quad (2.1)$$

Van der Waals denklemi sıvı- buhar faz geçişini açıklayan ilk başarılı denklem olması bakımından tarihsel öneme sahiptir.

Denkleminde yer alan α ve β sabitleri sırasıyla moleküller arası çekim ve moleküllerin kendi hacimleri ile ilgili sabitler olup doğrudan deneysel yollarla yada izotermin kritik noktadaki davranışı göz önüne alınarak hesaplanır. (Fletcher 1993).



Şekil 2.2. Van der Waals eşitliğinin izotermi

Şekil 2.2'de Van der Waals denkleminin izotermi çizilmiştir. Kritik sıcaklığın T_c 'nin üzerindeki sıcaklıklarda izoterm düzgün iken düşük sıcaklıklarda sıkışabilirliğin pozitif olduğu iki kararlı bölge vardır. Bu iki kararlı bölge sırasıyla gaz ve sıvı fazları temsil ederler.

Karasız bölgeden geçen AE çizgisi kimyasal potansiyel veya molar Gibbs serbest enerjisinin denge durumunda sıvı ve gaz fazları için aynı olması gerçeği kullanılarak bulunabilir. Bundan dolayı A'dan E'ye giderken yapılan mekanik iş ACE izotermal yolu için olanla aynı olmalıdır ve analitik olarak ABCDE yolu ile verilir. Bu şart Van der Waals yaklaşımında doyma buhar basıncını sıcaklığın bir fonksiyonu olarak elde etmemize imkan sağlar. Bu basınç yaklaşık olarak deneyle uyumlu olarak $\exp(-\text{sabit}/T)$ şeklinde elde edilir.

Denklem 2' deki ifade $P_c = \frac{\alpha}{27\beta^2}$, $V_c = 3N\beta$, $NkT_c = \frac{8\alpha}{27\beta}$ değişkenleri ile tanımlanırsa;

$$PV - \frac{PV_c}{3} + V_c^2 \frac{\alpha}{9\beta^2 V} - \frac{N^2}{V^2} \alpha \frac{V_c}{3} = \frac{T}{T_c} \frac{8\alpha}{27\beta T_c} \quad (2.2)$$

$$PV - \frac{PV_c}{3} + V_c^2 \frac{3P_c}{V} - \frac{N^2}{V^2} \alpha \frac{V_c}{3} = \frac{T}{T_c} \frac{8\alpha}{27\beta T_c}$$

$$PV - \frac{PV_c}{3} + V_c^2 \frac{\alpha}{9\beta^2 V} - \frac{N^2}{V^2} \alpha \frac{V_c}{3} = (3\beta) \frac{T}{T_c} \frac{8P_c}{3}$$

$$PV \frac{1}{3P_c\beta} - \frac{PV_c}{9P_c\beta} + V_c^2 \frac{1}{V\beta} - \frac{N^2}{V^2} \alpha \frac{V_c}{3} \frac{1}{3P_c\beta} = \frac{T}{T_c} \frac{8}{3}$$

$$\frac{P}{P_c} \left[\frac{V}{3\beta} - \frac{V_c}{9\beta} \right] + \frac{V_c}{V} \left[\frac{V_c}{3\beta} - \frac{N^2\alpha}{27V_cP_c\beta} \right] = \frac{T}{T_c} \frac{8}{3}$$

$$\frac{N^2\alpha}{27V_cP_c} = \frac{N^2\alpha}{27\beta \cdot 3N\beta} \cdot \frac{27\beta^2}{\alpha} = \frac{1}{3} N = \frac{V_c}{9\beta}$$

$$\left[\frac{P}{P_c} + 3 \left(\frac{V_c}{V} \right)^2 \right] \left[\frac{V}{3\beta} - \frac{V_c}{9\beta} \right] = \frac{T}{T_c} \frac{8}{3}$$

$$\left[\frac{P}{P_c} + 3 \left(\frac{V_c}{V} \right)^2 \right] \left(\frac{V_c}{3\beta} \right) \left[\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right] = \frac{T}{T_c} \frac{8}{3}$$

$$\left[\frac{P}{P_c} + 3 \left(\frac{V_c}{V} \right)^2 \right] (N) \left[\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right] = \frac{T}{T_c} \frac{8}{3} \quad (2.3)$$

ifadesi bulunur. Bu ifade Van der Waals denkleminin en genel halidir. Denklem 4 yardımıyla kritik noktadaki $P = f(V)$ değişim eğrisinin maksimum ve minimum noktalarının çakıştığı bölgeye ait kritik değerler (P_c, V_c, T_c) yardımıyla hesaplanır. (Goodman 1984)

Kritik bölgede basıncın hacim değişimi sıfır olacağına göre;

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_{T_c} = 0 \text{ ifadesi ve büküm noktası için } \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} \right)_{T_c} = 0 \text{ ifadesi yazılır.}$$

$p_R = P/P_c$, $V_R = V/V_c$ ve $T_R = T/T_c$ ifadeleri Denklem 4' de yerine yazılırsa

$$\left(P_R + 3 \left(\frac{1}{V_R^2} \right) \right) \left(V_R - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_R \quad 5$$

$$4T_R V_R^3 - 9V_R^2 + V_R - 1 = 0 \quad (2.4)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklemin türevini alınırsa

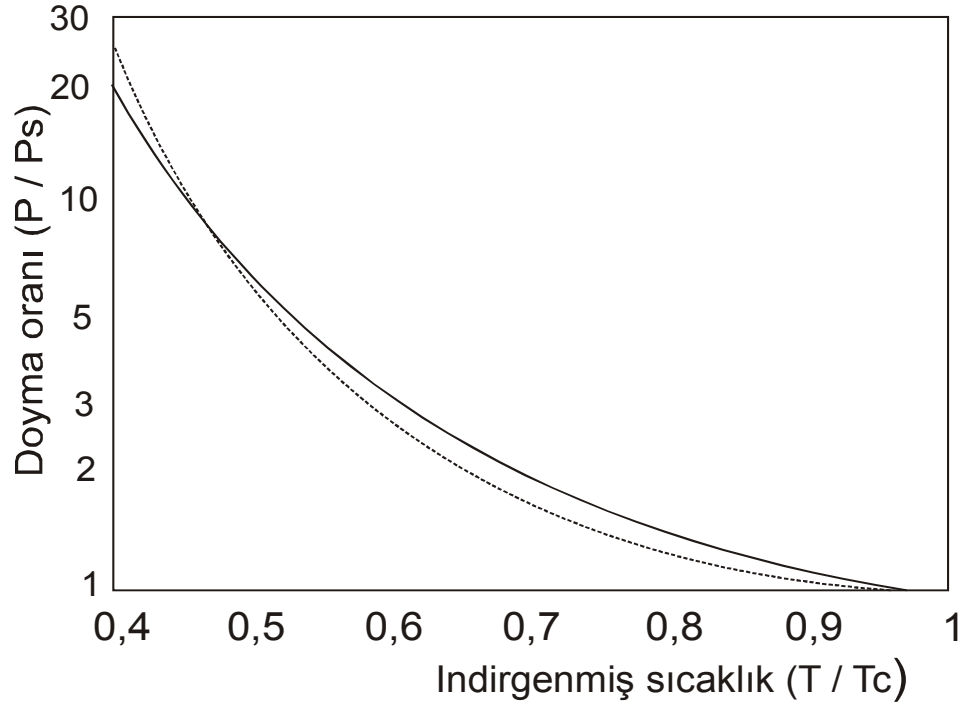
$$\left(\frac{\partial P_R}{\partial V_R} - \frac{6}{V_R^3} \right) \left(V_R - \frac{1}{3} \right) + \left(P_R + \frac{3}{V_R^2} \right) = 0 \quad (2.5)$$

ifadesi elde edilir. $\frac{\partial P_R}{\partial V_R} = 0$ olduğuna göre, Denklem (2.6) nın son hali

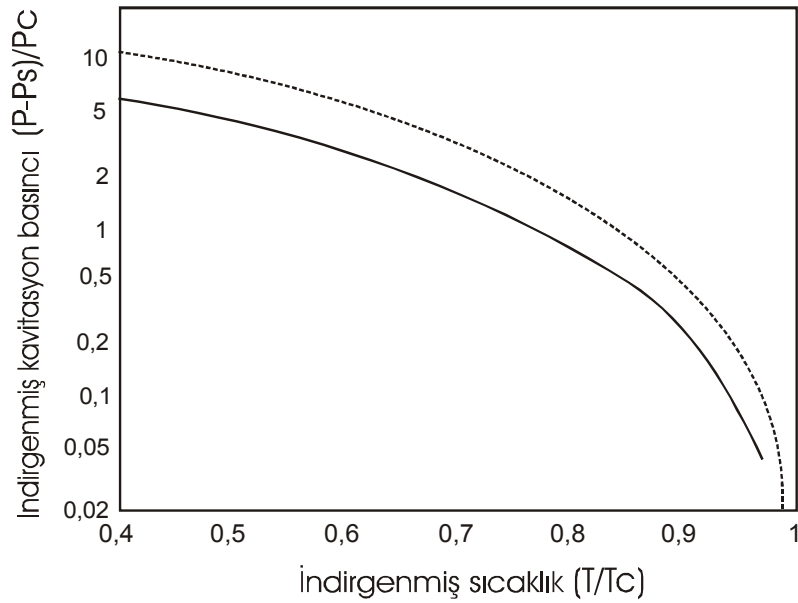
$$\frac{P}{P_c} = \frac{3}{V_R^2} - \frac{2}{V_R^3} \quad (2.6)$$

biçimini alır. Homojen yoğunlaşma için, bir sıvının van der Waals denkleminin öngördüğü aşırı doyum oranının sınırı Şekil (2.3.a) da sürekli çizgi ile gösterilmiştir.

Şekil (2.3.a) da kesikli çizgiler klasik çekirdekleşme teorisinin öngörüsüdür. Kaviteasyon basıncının sınırı ise aynı gösterimle Şekil (2.3.b) de sunulmuştur.



Şekil 2.3.a. Bir sıvı için Van der Waals özelliği: Doyma oranının sıcaklıkla değişimi



Şekil 2.3.b. Bir sıvı için Van der Waals özelliği: İndirgenmiş kaviteasyon basıncının indirgenmiş sıcaklıkla değişimi

Kritik sıcaklığının altındaki sıcaklık, basınç ve molar hacimlerde sıvı-gaz fazları birlikte ve belirli dengede bulunabilmektedir. T_c kritik sıcaklığın üzerinde ise gaz hiçbir basınç değerinde sıvılaştırılmaz. Başka bir ifadeyle gaz, basınç ve hacim değerlerinden bağımsız olup yalnızca gaz fazında bulunur.

2.2.2 Isı Kapasitesi

Bir akışkanın termodinamik özelliklerindeki değişimi hesaplamak için, sabit basıncındaki $C_p(T, V)$ ve sabit hacimdeki $C_v(T, P)$ verileri gereklidir.

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \quad (2.7)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad (2.8)$$

Akışkanın P_1 basıncındaki C_p değeri biliniyorsa, P_2 basıncındaki C_p değeri kolayca hesaplanabilir. P_1 ve P_2 basınç aralığında integral alınırsa;

$$\int_{P_1, T}^{P_2, T} dC_p = C_p(P_1, T) - C_p(P_2, T) = -T \int_{P_1, T}^{P_2, T} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (2.9)$$

$$C_p(P_1, T) = C_p(P_2, T) - T \int_{P_1, T}^{P_2, T} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (2.10)$$

bulunur; benzer şekilde, sabit hacimli ısı kapasitesi için

$$C_V(V_2, T) = C_V(V_1, T) - T \int_{V_1, T}^{V_2, T} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right) dV \quad (2.11)$$

elde edilir. Bu nedenle, bir basınç veya hacimde, sıcaklığın fonksiyonu olarak ısı kapasitesinin değeri ve durum denklemi verilirse, diğer herhangi bir basınç veya hacimde ısı kapasitesinin değeri hesaplanabilir.

Genellikle ısı kapasitesi verileri, bütün akışkanların ideal gazlar olduğu, büyük hacimlerde ya da yalnızca çok düşük basınçlı durumlar için düzenlenebilir. Bu nedenle, $P \rightarrow 0$ ve $V \rightarrow \infty$ yaklaşımları yapılırsa

$$C_P(P, T) = C_P^*(T) - T \int_{0, T}^{P, T} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (2.12)$$

$$C_V(V, T) = C_V^*(T) - T \int_{\infty, T}^{V, T} \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right) dP \quad (2.13)$$

elde edilir.

$C_P^*(T) = C_P(P = 0, T)$ ve $C_V^*(T) = C_V(V = \infty, T)$ olarak ifade edilir. C_P^* ve C_V^* verileri,

$$C_P^* = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.14)$$

$$C_V^* = (a - R) + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

şeklinde sıcaklığa bağlı olarak değişirler. Burada a, b, c, d her akışkan için farklı olan sabit katsayıları göstermektedir. R ise gaz sabitidir.(Boucher 1969)

2.3. $\Delta H, \Delta S, \Delta U$ ifadelerinin oluşumu

(P_1, T_1) durumundan (P_2, T_2) durumuna geçen bir akışkanın entalpisindeki değişimi hesaplamak için;

$$\Delta H = H(P_2, T_2) - H(P_1, T_1) = \int_{P_1, T_1}^{P_2, T_2} dH \quad (2.15)$$

ifadesi kullanılır. Entalpi bir hal fonksiyonu olduğu için, herhangi bir yol boyunca integral alınarak iki hal arasındaki değişim hesaplanırsa

$$\Delta H = \int_{P_1, T_1}^{P=0, T_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_T \right] dP + \int_{T_1, P=0}^{T_2, P=0} C^*_P dT + \int_{P=0, T_1}^{P_2, T_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.16)$$

$$\Delta H = \int_{T_1, P_1}^{T_2, P_2} C_P dT + \int_{P_1, T_1}^{P_2, T_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (2.17)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C^*_P dT + \int_{P_1, T_1}^{P_2, T_2} \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP - \int_{T_1}^{T_2} T \left(\int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right) dP \right) dT \quad (2.18)$$

ifadesi bulunur. Benzer şekilde akışkanın entropisindeki değişimi bulmak için

$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$ ifadesini kullanırsa

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C^*_P dT - \int_0^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP - \int_{P_1, T_1}^{o, T_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \quad (2.19)$$

ifadesi elde edilir. Böylece, entropinin de yoldan bağımsız olduğu Denklem (2.20) de görülebilir.

Bir akışkan sıfır termal basınçta izotermal olarak yayılmış ve T_1 den T_2 sıcaklığına ısıtılarak V_2 hacminde sıkıştırılmış ise akışkanın entropi ve iç enerji değişimi;

$$dS = \frac{C_V}{T} dT - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} dU = tdS - PdV &= T \left[\frac{C_V}{T} dT - \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \right] - PdV \\ &= C_V dT - \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \end{aligned} \quad (2.21)$$

ifadesi ile bulunur. Entropideki değişim

$$\Delta S = \int_{V_1, T_1}^{V_2, T_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V^*}{T} dT + \int_{V_2, T_2}^{V_1, T_1} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (2.22)$$

ve enerjideki değişim

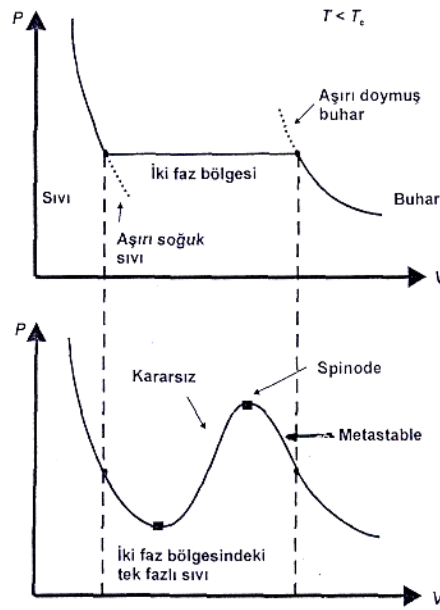
$$\Delta U = \int_{V_1, T_1}^{V_2, T_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV + \int_{T_1}^{T_2} C_V dT + \int_{V_2, T_2}^{V_1, T_1} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \quad (2.23)$$

ifadeleri ile sıvı-gaz faz geçişi yapan bir akışkan için hesaplanır.

3. KARARLI SIVILARIN TERMODİNAMIĞI ve SPİNODAL BOZULMA

3.1. Kararlı Sıvıların Termodinamiği

Sıvı-gaz faz geçişi için P ve V değişimi Şekil 3.1. ile gösterilmiştir.



Şekil 3.1.a. T_c kritik sıcaklığının altındaki bir sıvı için izoterm eğrilerinin deneysel sonucu b. Van der Waals denkleminin izotermi: İzoterme ait sıvı ve buharın birlikte bulunduğu bölgeyi gösterir.

Şekil (3.1.a) daki gösterimde, bir sıvı izotermindeki gaz-sıvı geçişi için, izotermi sol bölümünün sıvı faza benzemesine karşı sağ bölümünün de buhar fazına benzer. İki faz bölgesinin içinde, sıvı ve buhar aynı anda bir arada bulunur.

Şekil (3.1.b), iki faz bölgesinde, yüzey eğrisine karşı oluşan basınçtan, izoterme ait buhar ve sıvı bölümleri yavaşça **Van der Waals** ilmiği olarak kapanır. **Van der Waals** ilmiğinde $(dP/dV)_T < 0$ bölgeler tanımsız olup böyle bir durumun

deneysel olarak gözlenmesi imkansızdır. Sıvı için kararsız bölgeyi bağlayan iki spinodal nokta (veya spinodes); $(dP/dV) = 0$ 'ın olduğu yerde tanımlıdır.(Fisher 1967)

3.2. Spinodal Bozulma

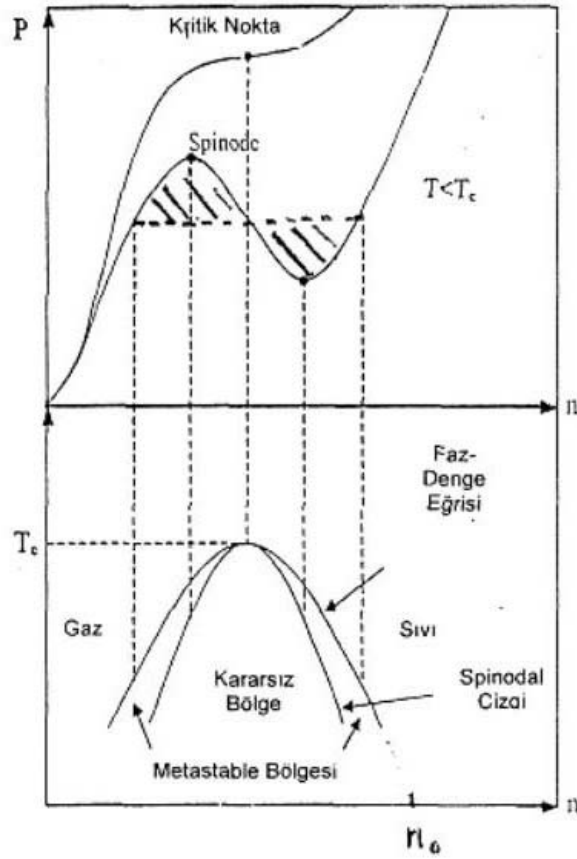
Bu kısımda parçaların detaylı hesaplamalarını vermekten ziyade, $n < n_c$ spinodal çizgideki ve yeniden bir arada oluşmalar arasındaki (faz-denge eğrisindeki), çekirdek oluşturma bölgesinin sonucu olarak, damlacık oluşumunu araştıracağız. Bize o yön, alt denge yoğunluklarında spinodal kararsızlıkların özetlenmesine izin verir. Denge yoğunluklarındaki sıvı maddelerde, uzun dalga boylu yoğunluk değişimlerinde hacim katsayısı pozitif ve küçük genişlikler sabittir.(Vicentini 1985) Yoğunluk azaldığı için, sıvı ve gaz fazlarına ayrılmaya göre termodinamik olarak, sabit olmayan bir yarı kararlı bölgesine madde (sıvı) girer. Ancak bu bölgedeki madde, hacim katsayısı hâlâ pozitif olduğu için küçük, uzun dalga boyu yoğunluğu değişimlerine karşı sabittir. Hacim katsayısı sıfır iken, madde, küçük yoğunluk değişimlerine karşı kararsızlaşır; yani sabit olmaz. Bu spinodal bozulma sadece;

$$\left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_T = 0 \quad (3.1)$$

ifade edilir. (n — T) düzlemi içinde hesaplanabilen izotermal (eşit ısıda) spinodal çizgi içinde ortaya çıkar. Faz-denge çizgisi (coexistence line) basıncı ve iki fazlı kimyasal potansiyeli

$$p(n_1, T) = p(n_2, T) \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir.



Şekil 3.2. Bir sıvıya ait faz grafiği

Sıvılar, yüzey alanlarını en aza indirecek şekli alma eğilimindedir. Çünkü bu durumda moleküllerin yığın içinde kalanlarının sayısı maksimumdur ve bu moleküller kendileri gibi komşu moleküllerce sarılmışlardır, onlarla etkileşirler. Bu nedenle sıvı damlacıklar küresel bir şekil almaya çalışır. Çünkü küre en küçük yüzey/hacim oranına sahip bir yapıdır. Belirtilen ideal biçim oluşturma eğilimine karşı rekabet eden yerçekimi kuvveti gibi diğer bazı kuvvetlerin varlığı unutulmamalıdır. Özellikle yerçekimi kuvveti sıvının küresel yapısını bozar.(Stodolsky 1995)

Yüzey olayları **Helmholtz ve Gibbs** enerjileri yardımıyla açıklanabilir. Bu büyüklükler ve yüzey alanı arasındaki ilişki, sıvının alanını belirli bir miktar değiştirmek için gerekli olan mekanik iş ve ayrıca dA ve dG büyüklükleri (farklı şartlar altında) bir sistemin enerjisini değiştirmede yapılan işe eşittir. Bir sıvının; σ yüzey alanını sonsuz küçük miktarda $d\sigma$ artırmak için gerekli iş, da ile orantılı olup;

$$dw = \gamma d\sigma \quad (3.3)$$

olarak tanımlanır. Burada γ , yüzey gerilim katsayısıdır. Sabit hacim ve sıcaklıkta yüzey oluşturma işi, **Helmholtz** enerjisindeki değişme ile aynı alınabilir ve $dW = \gamma d\sigma$ şeklinde yazılabilir. Yüzey alanı azaldığı zaman ($d\sigma < 0$) Helmholtz enerjisi de ($dA < 0$) azalacağından yüzeyler doğal olarak küçülme (büzülme) eğilimine sahiptir.

Bir sıvı içinde oluşabilecek küresel yapı; kabarcık, boşluk veya damlacık olabilir. Kabarcık, ince bir film ile sarılmış buhar (veya hava) bölgesidir. Boşluk, sıvı içinde buhar ile dolmuş oyuktur. Sıvılarda yaygın olarak “kabarcık” diye bahsedilen şey aslında boşluktur. Kabarcıkların iki yüzeyi (film içi ve dışı), boşlukların ise sadece bir yüzeyi vardır. Her ikisinin de bilimsel olarak ele alınışı aynıdır, ancak kabarcık durumunda çift yüzey alanını dikkate almak gerektiğinden yüzey alanının iki ile çarpılması gerekir. Damlacık ise, kendisini çevreleyen buhar ile (hava da olabilir) dengede olan küçük bir sıvı hacmidir. (Bocuer 1969)

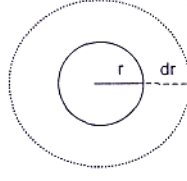
Boşlukların yüzey alanını küçültme eğilimi ve bunun sonucu ortaya çıkan iç basınç artışı ile dengelendiği zaman sıvıdaki boşluklar denge durumuna ulaşır. Boşlukların iç tarafındaki basınç P ve yarıçapı r olduğunda dışarıya doğru ortaya çıkan kuvvet;

$$F = 4\pi r^2 P_{iç} \quad (3.4)$$

ile ifade edilir. Bir kürenin yarıçapı r 'den $r + dr$ 'ye değiştiği zaman yüzey alanındaki değişme, $d\sigma = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr$ olur. $(dr)^2$ sonsuz küçük büyüklüğün ikinci kuvveti ihmal edilir. Yüzey bu kadar büyütüldüğü (gerildiği) zaman yapılan iş;

$$dW = 8\pi\gamma dr \quad (3.5)$$

ile ifade edilir.



Şekil 3.3. Kürenin yarıçapındaki değişim

İçeriye doğru olan kuvvet, dış basınç ve yüzey gerilimi dolayısıyla ortaya çıkar. Dış basınç dolayısıyla ortaya çıkan kuvvetin büyüklüğü $4\pi^2 P_{du}$, yüzey geriliminden doğan kuvvet ise

$$F = 8\pi\gamma.r \quad (3.6)$$

şeklindedir. Bu sebeple boşluğun merkezine doğru yönelmiş toplam kuvvet;

$$4\pi r^2 P_{iç} + 8\pi\gamma.r \quad (3.7)$$

ile ifade edilir. Dengede içeriye ve dışarıya doğru etki eden kuvvetlerin eşitliğinden

$$4\pi r^2 P_{iç} = 4\pi r^2 P_{du} + 8\pi\gamma.r \quad (3.8)$$

bağıntısı elde edilir. Eşitliğin her iki tarafı $4\pi r^2$ 'ye bölünürse

$$P_{iç} = P_{du} + \frac{2\gamma}{r} \quad (3.9)$$

ile ifade edilen Laplace eşitliği bulunur. Demek ki yüzeyin iç bükey tarafındaki basınç, $P_{iç}$ daima dış bükey taraftaki basınçtan P_{du} büyüktür. $r \rightarrow \infty$ için $P_{iç} = P_{du}$ olur. Küçük boşlukların eğrilik yarıçapları küçüktür. Dolayısıyla iç ve dış basınçlar arasındaki fark oldukça büyüktür. Yüzey eğriliği $\frac{2\gamma}{r}$ miktarınca bir basınç farkına neden oluyorsa eğri yüzey üzerindeki buhar basıncının, düz bir yüzey üzerindeki farklı olması beklenir.

Sıvı r yarıçaplı damlacıklar halinde dağılıyorsa (yayılıyorsa) sıvının buhar basıncı için geçerli olan **Kelvin** eşitliği için;

$$p = p^* e^{2\gamma_v_m / rRT} \quad (3.10)$$

ifadesi kullanılır. Boşluğun iç tarafındaki buhar basıncı için de benzer ifade yazılabilir. Boşluğun dış tarafındaki sıvı basıncı iç tarafındaki basıncından daha küçük olduğundan sadece son ifadedeki üssün işaretini değiştirmek yeterlidir.

4. HOMOJEN ÇEKİRDEKLEŞME ve DAMLACIK OLUŞUMU

4.1. Homojen Çekirdekleşme ve Damlacık Oluşumu

Bilim ve endüstrinin pek çok alanında büyük ilgi konusu olan çekirdekleşme, en basit şekilde buhar fazda sıvı damlacıklarının oluşumu olarak ifade edilebilir.

Su buharının sıvı damlacıklara homojen çekirdekleşme teorisi, buharın sıvı ve buz parçacıklara heterojen çekirdekleşmesi için teorik uygulamaların pek çoğunun temelini oluşturur. Ilık ve nemli havanın atmosferin daha yukarısındaki daha soğuk bölgelere yükselmesiyle bir bulutun oluşumu gibi düşünebiliriz. Bazı yüksekliklerde sıcaklık o kadar düşüktür ki buhar sıvıya göre termodinamik yönden kararsız hale gelir ve sıvı damlacıklarından oluşan bulut içerisinde yoğunlaşması beklenir. Daha etkin olan ikinci süreç, küçük toz taneciklerinin veya diğer yabancı madde türlerinin varlığına bağlıdır. Su molekülleri tutunabileceği yüzeyleri sağlayarak yoğunlaşmanın gerçekleşmesini kolaylaştırdıklarından, bu tanecikler birer **yoğunlaşma çekirdeği** gibi davranırlar. İlk damlacıklar çok küçük olduğu için buhar basınçları fazladır. Bu nedenle damlacık büyümesi yerine buharlaşma meydana gelir. Bu olay sonucunda buhar kararlı duruma geçer. Çünkü başlangıçtaki yoğunlaşma eğilimi, artan buharlaşma eğilimi ile karşılaşır. Bu durumda buhar fazı **aşırı doymuştur**, denir. Aşırı doymuş buhar, sıvıya göre kararsız; fakat sıvı faz oluşmadan önce oluşması gereken küçük damlacıklara göre kararsız değildir. Bu nedenle sıvı fazın oluşumu basit bir mekanizma ile engellenmiştir.

Bulutlar var olduğuna göre, bunların bir oluşma mekanizması da mevcut olmalıdır. Bu oluşumdan iki süreç sorumludur. Birincisi, yeterince çok sayıdaki molekülün bir araya gelerek buharlaşma etkisinin kalacağı kadar büyük bir damlacık oluşturmasıdır. Böyle **kendiliğinden çekirdekleşme merkezlerinin** oluşma olasılığı azdır ve yağmur oluşumunda bu merkezlerin oluşumu etkindir. (Poole1993)

Buhar fazında $n < n_c$ yarı kararlı bölgesindeki aşırı doymuş durumu sıvı fazın damlacıklarının bir arada bulunma çizgisinin (coexistence) dışında bulunmasıyla

hazırlanır. Bir sıvı damlacık oluşumunun evrimini açıklamak amacıyla, sıvı ve gaz fazlarının basınçlarının eşit; fakat yoğunluklarının eşit olmadığı yerde, buhar ve sıvı fazlarında iki nokta seçilir. Yeterli derecede yavaş bir süreçten dolayı bir sistemin; G, Gibbs serbest enerjisi; V, hacmi; P, basıncı; S, entropisi; N, parçacık sayısı ve kimyasal potansiyeli arasında;

$$dG = VdP - SdT + \mu dN \quad (4.1)$$

ile ifade edilir ve N parçacık sayısı, T sıcaklığı sabit iken değişmez. Böylece $dG = VdP$ ifadesi yazılabilir. Bu ifadeyi kullanarak bir sıvıyı zorlayan buhar basıncını hesaplarız. Şayet sıvı üzerindeki P basınç artışı (dP), sıvıya ait kimyasal potansiyel değişimi; $d\mu_s = VdP$ ise, o p buhar basıncı içindeki değişim de dp ve buharın kimyasal potansiyelindeki değişim de

$$d\mu_g = Vdp \quad (4.2)$$

ile ifade edilir. $pV = NkT$ ideal gaz ilişkisi kullanılırsa

$$d\mu_g = (NkT/p)dp \quad (4.3)$$

$$d\mu_s = VdP \quad (4.4)$$

ifadeleri yazılır. Kimyasal potansiyeldeki iki değişmeyi eşitleyip olay yönünde integre edersek; sıvıda ekstra bir ΔP basıncı var iken p_2 buhar basıncını (sıvıya etkiyen hiç ek basınç yok iken, sıvı üzerinde denenilen basınç, normal buhar basıncı p 'ye eşittir.) (Oğul ve Atav 2003)

$$NkT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = \int_{p_1}^{p_1 + \Delta P} VdP \quad (4.5)$$

$$Vn_L kT \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = V\Delta P \quad (4.6)$$

eşitliğinden bulunur. Bu eşitlik, sabit sıcaklık ve basınçta; sıvı faza, buhardan transfer edilen bir damlacığın serbest enerji değişimini gösterir. Moleküler Fizik'inin

içeriğinde T sabit sıcaklığında, kimyasal potansiyel ve basınç arasında ideal gaz ilişkisini kullanmak iyi bir yaklaşımdır. Yine de bunun genellikle nerdeyse dejenere olmuş **Fermi** gazı için çok iyi bir yaklaşım olmayacağı da akılda tutulmalıdır. Damlacıkların oluşma olasılığı $\exp(-\Delta G/T)$ ile orantılı, bir damla yarıçapı r ve g molekülün oluşumuna eşlik eden ΔG serbest enerji değişimi ile hesaplanır.

Çekirdek oluşmadan önce, S aşırı doyma oranındaki buhar içindeki su moleküllerinin rastgele çarpışmasıyla damlacıklar oluşur, γ yüzey gerilimine sahip g moleküllerini içeren r yarıçaplı bir damlanın oluşmasıyla Gibbs serbest enerjisindeki değişim;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - gkT \ln S \quad (4.7)$$

ile ifade edilir. Burada $g = \frac{4}{3}\pi r^3 n_L$ ve n_L , sıvıda birim hacimdeki molekül sayısıdır.

Fakat başlıca sıcak damlacıklardan birkaç parçanın buharlaştıktan sonra soğuk parçalar oluşturmaktadırlar. Denklemdaki birinci terim sıvı/buhar ara yüzeyinin oluşumunda serbest enerjideki değişimi verir. Daima pozitifdir. İkinci terim ise; sabit sıcaklık ve basınçta n_L moleküllerinin buhar fazdan yoğun faza (sıvı faza) geçişi için serbest enerji değişimini gösterir ve buhar faza bağlı olarak pozitif veya negatif olabilir. Buhar aşırı ısıtıldığında, yoğun fazdaki bir molekülün kimyasal potansiyeli bir molar molekülünün kimyasal potansiyelinden daha büyüktür. Yani, ikinci terim pozitifdir ve bir yapı oluşturabilmek için gereken n , ile orantılı olarak artar. Ancak aşırı doymuş molarda, bir buhar molekülünün kimyasal potansiyeli yoğun fazdaki bir molekülün kimyasal potansiyelinden daha büyüktür. (Reid 1987)

Dolayısıyla, ikinci terim negatiftir.

Bir sıvı embriyon, r^* kritik yarıçaptan daha büyük bir yarıçap boyutuna ulaşabiliyorsa bir damlacık içinde büyüyebilir. Damlacıklar, $r < r^*$ oluyorsa yüzey enerjisinden kurtulup damlacık buharlaştırmaya eğilimli iken, şayet $r > r^*$ olursa da buhardan embriyonları biriktirerek ve serbest enerjiyi düşürerek orada çoğalmaya

eğilimlidir. Bu nedenle ΔG kritik yapı ölçüsünde maksimumdur ve r 'ye göre türevi kritik embriyon yarıçapının ölçüsünü verir.

$$\left. \frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta r} \right|_{r=r^*} = 0$$

eşitliği için ΔG nin maksimum değeri bulunur. bu değere çekirdekleşme sınırı denir ve ΔG^* ile gösterilir. Buna karşı gelen yarıçapa kritik yarıçap denir ve r^* ile gösterilir.

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial \Delta r} = 8\pi r \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 n_L kT \ln S = 0 \quad (4.8)$$

$$8\pi r \gamma = \frac{4}{3} \pi r^3 n_L kT \ln S \quad (4.9)$$

$$r = r^* = \frac{2\gamma}{n_L kT \ln S} \quad (4.10)$$

Bu küçük olan yapılar, buhar fazına bağlı olarak kararsızdırlar ve buharlaşmaya eğilimlidirler, zamanla kararlı hale gelirler. $r = r^*$ için ΔG serbest enerjideki değişim;

$r = r^*$ olduğunda $\Delta G = \Delta G^*$ olur.

$$\Delta G^* = 4\pi \left[\frac{2\gamma}{n_L kT \ln S} \right]^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi \left[\frac{2\gamma}{n_L kT \ln S} \right]^3 n_L kT \ln S \quad (4.11)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(n_L kT \ln S)^2} \quad (4.12)$$

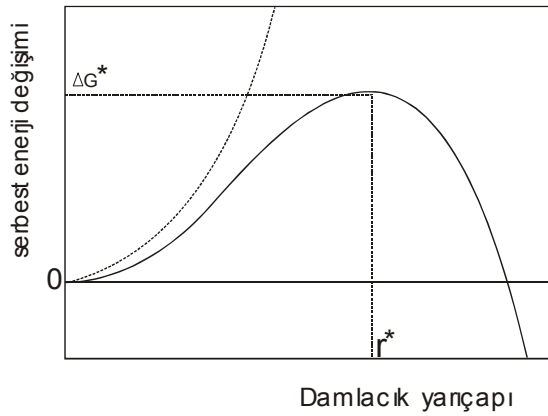
bağıntısıyla verilir. Suyun faz geçişleri sırasındaki su damlacıklarının oluşumundan hareketle, bu süreçte coexistence çizgisi ile spinodal çizgisi arasında olan çekirdekleşme esnasında damlacık yarıçapına bağlı olarak ΔG enerji değişimini, çeşitli S aşırı doyma değerleri için $\Delta G \rightarrow r$ grafiğini çizelim.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 n_L kT \ln S = 0 \quad (4.13)$$

$$4\pi r^2 \gamma = \frac{4}{3} \pi r^3 n_L kT \ln S$$

$$r = \frac{3\gamma}{n_L kT \ln S} \quad (4.14)$$

ifadesini buluruz.



Şekil 4.1. Küre yarıçapının serbest enerji değişimi

Su için,

$$T=20^{\circ}C=293^{\circ}K \text{ 'de } \gamma = 72,75 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} = 72,75 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{(\text{A}^{\circ})^2}$$

$$\text{Boltzmann sabiti; } k=1,38054 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{(\text{K}^{\circ})}$$

$$n_L = \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{18} = 0,3310^{-1} \frac{1}{(\text{A}^{\circ})^3}$$

S=1,2,3,4,5,6 değerleri için lnS değerleri;

$$\ln 1=0 \quad \ln 2=0,693 \quad \ln 3=1,098 \quad \ln 4=1,386 \quad \ln 5=1,609 \quad \ln 6=1,791$$

şeklinde bulunur.

S=1 için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 n_L k T \ln S = 4\pi^2 \gamma$$

$$r=0 \text{ için } \Delta G=0$$

r=5A° için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 25 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 2,284 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

r=7A° için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 49 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 4,477 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$r=10\text{A}^\circ$ için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma = 4.(3,14).100.(72,75.10^{-16})=9,132 \cdot 10^{-12} \text{erg}$$

$S=2$ için;

$$r^* = \frac{2\gamma}{n_L kT \ln S} = 15,729\text{A}^\circ$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(n_L kT \ln S)^2} = 7,533 \cdot 10^{-12} \text{erg}$$

$\Delta G=0$ için grafiğin r eksenini kestiği noktayı bulalım;

$$r = \frac{3\gamma}{n_L kT \ln S} = 23,594\text{A}^\circ$$

$r=0$ için, $\Delta G=0$

$r=5\text{A}^\circ$ için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 n_L kT \ln S = 1,8 \cdot 10^{-12} \text{erg}$$

$r=10\text{A}^\circ$ için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 n_L kT \ln S = 5,264 \cdot 10^{-12} \text{erg}$$

$r=20\text{A}^\circ$ için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 n_L kT \ln S = 5,566 \cdot 10^{-12} \text{erg}$$

$S=3$ için;

$$r^* = \frac{2\gamma}{n_L kT \ln S} = 9,927 \text{ \AA}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(n_L kT \ln S)^2} = 3,001 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$\Delta G = 0$ için grafiğin r eksenini kestiği noktayı bulalım;

$$r = \frac{3\gamma}{n_L kT \ln S} = 14,891 \text{ \AA}$$

r=0 için, $\Delta G = 0$

r=5 \AA için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 n_L kT \ln S = 1,517 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

r=7 \AA için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 49 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 2,372 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

r=12 \AA için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 49 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 2,554 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

S=4 için;

$$r^* = \frac{2\gamma}{n_L kT \ln S} = 7,864 \text{ \AA}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(n_L kT \ln S)^2} = 1,883 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$\Delta G = 0$ için grafiğin r eksenini kestiği noktayı bulalım;

$$r = \frac{3\gamma}{n_L kT \ln S} = 11,797A^\circ$$

r=0 için, $\Delta G = 0$

r=3A° için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 n_L kT \ln S = 0,613 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

r=5A° için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 49 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 1,316 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

r=10A° için;

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 49 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 1,391 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

S=5 için;

$$r^* = \frac{2\gamma}{n_L kT \ln S} = 6,774A^\circ$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(n_L kT \ln S)^2} = 1,394 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$\Delta G = 0$ için grafiğin r eksenini kestiği noktayı bulalım;

$$r = \frac{3\gamma}{n_L kT \ln S} = 10,162A^\circ$$

r=0 için, $\Delta G = 0$

r=3A° için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 n_L kT \ln S = 0,579 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$r=5\text{Å}$ için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 49 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 1,160 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$r=10\text{Å}$ için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 49 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 0,145 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$S=6$ için;

$$r^* = \frac{2\gamma}{n_L kT \ln S} = 6,0864\text{Å}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(n_L kT \ln S)^2} = 1,127 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$\Delta G=0$ için grafiğin r eksenini kestiği nokta

$$r = \frac{3\gamma}{n_L kT \ln S} = 9,129\text{Å}$$

olarak bulunur.

$r=0$ için, $\Delta G=0$

$r=3\text{Å}$ için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 n_L kT \ln S = 0,552 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$r=5\text{Å}$ için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 49 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 1,033 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

$r=8\text{Å}$ için;

$$\Delta G = 4\pi r^2\gamma = 4 \cdot (3,14) \cdot 49 \cdot (72,75 \cdot 10^{-16}) = 0,723 \cdot 10^{-12} \text{ erg}$$

Denklem (4.10.) ve (4.12.) tekrar yazılırsa

$$r = r^* = \frac{2\gamma}{n_L kT \ln S}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(n_L kT \ln S)^2} \text{ ve } r = r_0 A^{\frac{1}{3}} \Rightarrow \left(\frac{r}{r_0}\right)^3 = A$$

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3}\pi r^3 n_L kT \ln S + 3kT \tau \ln \frac{r}{r_0}$$

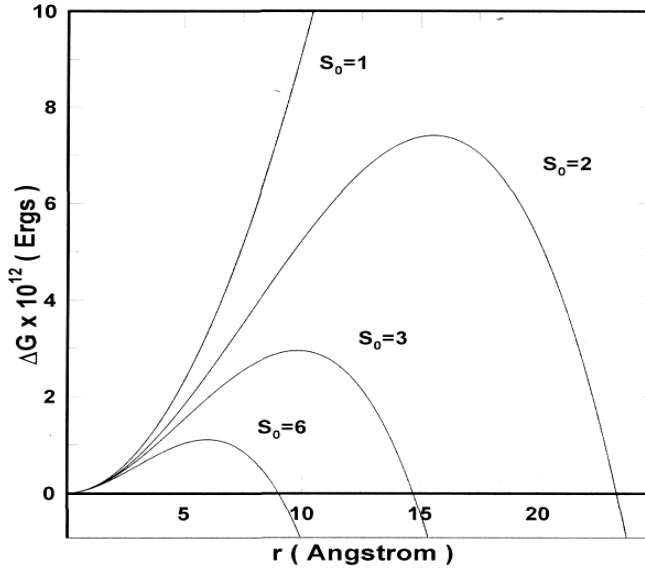
$$\ln S_0 = \frac{145,5}{13,34 r^*} \Rightarrow \ln S_0 = 10,9 \frac{1}{r^*}, \Delta G^* = \frac{3,618 \cdot 10^{-12}}{(\ln S_0)^2}$$

$$r_0 = 1,925 A^0, \tau = \frac{7}{3}$$

olarak bulunur. Hesaplanan sonuçlar Tablo(4.1) de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kritik yarıçap için serbest enerji değişimi

S_0 Aşırı Doyma Oranı	$\Delta G^* \times 10^{12} \text{ erg}$ Serbest Enerji Değişimi	$r^* (A^\circ)$ Kritik Yarıçap	A (Molekül Sayısı)
1.0	-	-	Oluşmaz
1.5	22,06	26,9	2728
2.0	7,53	15,72	544
2.5	4,312	11,89	233
3.0	3,2	9,92	136
3.5	2,35	8,70	92
4.0	2.01	7.86	68
5.0	1,517	6,77	43
6.0	1.127	6,08	32
8.0	0,836	5,24	21
10.0	0,682	4,73	15
12.0	0,587	4,39	12



Şekil 4.2. Çeşitli yoğunlaşma oranları için damlacık yarıçapının bir fonksiyonu olarak, damlacık oluşumunun serbest enerjisi

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Burada klasik bir yaklaşımla, sıvı-gaz faz geçişi bölgesinde homojen çekirdekleşme ve damlacık oluşumunu, Van der Waals durum denkleminin karakteristik yaklaşımıyla inceledik. Kritik sıcaklığın altında durum denkleminin, aşırı soğuk ve hareketli kararsız bir bölgesi vardır. Durum denklemi sıvı-gaz faz geçişi durumunun özelliklerini tanımlar.(Goodman , Kaputsa ve Mekjian 1984)

Damlacıkların oluşma oranı, aşırı doymuş fazdan, damlacık fazına, Gibbs serbest enerjisindeki potansiyel engelinden etkilenen parçacıkların geçmesiyle olur. Kritik noktanın yakınında bu engel küçüktür; fakat kritik noktadan uzaklaştıkça büyük olur. Bu sırada coexistence çizgisi ile spinodal çizgi arasında olan çekirdekleşme sürecinde damla yarıçapına bağlı olarak serbest enerjinin nasıl değiştiğini inceledik.

Çeşitli S_0 aşırı doyum değerleri için faz geçişlerindeki damlacık oluşumlarını hesapladık. $S_0=1$ aşırı doyum değeri için damlacık oluşumunun gözlenmediğini gösterdik. S_0 'ın birden büyük değerleri için damlacıkların oluştuğu; (Şekil 4.2)' de görülmektedir. Su damlacıkları için kritik yarıçap değerlerini hesaplayarak (Tablo 4.1)' de sunduk. Ancak yapılan deneyler sonucunda bazı saf akışkanlardaki homojen çekirdekleşme için deney ve teoriler uyum gösterirken, saf olmayan pek çok akışkan için deneysel verilerle teorilerin uyuşmadığı gözlenmiştir. (Vicentini 1985)

Klasik Van der Waals yaklaşımı ile incelediğimiz çekirdekleşme olayı; meteorolojide bulutlardaki yağmur oluşumunu açıklamada ,doğalgaz endüstrisinde doğal gazın temizlenmesi için yapılan uygulamalarda, katıhal fiziğinde metalik alaşımların oluşumu ve incelenmesinde, astrofizikte, evrenin ve galaksinin oluşumunun açıklanmasında, nükleer fizikte, yüksek sıcaklık ve yoğunluklardaki, ağır iyonların çarpışmaları gibi çok çeşitli alanlarda kullanılan oldukça güncel ve ilgi çekici bir konudur.

6. KAYNAKLAR

- Boucher, E.A., 1969 ‘‘Nucleation’’, (Ed.A.C Zettlemoyer), Dekker, New York.
- Fisher, M.E., 1967 The theory of equilibrium phenomena. Rep. Progr. Phys. 30:615-730.
- Fletcher, N.H., 1993, Van der Waals equation and nucleation theory. Eur. J. Phys.14, 29.
- Goodman, A.L., Kaputsa, J.I. ve Mekjian, A.Z. 1984 Liquid-gas phase instabilities and droplet formation in nuclear reactions Phys. Rev. C30, 851
- Hijmans, T. 1999 Hydrogen: a quantum gas at last Phys. World 12, 17.
- Ogul, R. ve Atav, U. 2003 Investigating the droplet formation in a nucleonic vapor. Physica Scripta 67:34-36.
- Poole, P.H., ve ark. 1993 Spinodal of liquid water Phys. Rev. E48, 3799.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Poling, B.E., *The Properties of Gases and Liquids*, (McGravv-Hill. New York, 1987)
- Schmidt, M. ve ark. 1997 Experimental Determination of the Melting Point and Heat Capacity for a Free Cluster of 139 Sodium Atoms Phys. Rev. Lett. 79, 99.
- Stodolsky, L. 1995 Temperature Fluctuations in Multiparticle Production Phys. Rev. Lett. 75, 1044.
- Vicentini, A., ve ark. 1985 Fragmentation of hot classical drops Phys. Rev. C31, 1783.