

9874.

**ÜÇ DURUMLU İKİLİ GAZ-SIVI ÖRGÜ MODELLERİNİN  
X<sub>1</sub> – X<sub>2</sub> VE P-T DÜZLEMLERİNDE  
KRİTİK ÇİZGİLER İÇİN GENELLEŞTİRİLMESİ**

**Mustafa GENÇASLAN**

**Erciyes Üniversitesi**

**Fen Bilimleri Enstitüsü'ne**

**Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi Olarak**

**Sunulmuştur.**

**KAYSERİ - 1990**

9874.

ÜÇ DURUMLU İKİLİ GAZ-SIVI ÖRGÜ MODELLERİNİN

$x_1 - x_2$  ve P-T DÜZLEMLERİNDE

KRİTİK ÇİZGİLER İÇİN GENELLEŞTİRİLMESİ

MUSTAFA GENÇASLAN

Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü 'ne

Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi Olarak

Sunulmuştur.

ŞUBAT-1990

T. C.

Yükseköğretim Kurulu  
Dokümantasyon Merkezi

Erciyes Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü 'ne

Bu çalışma , jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında  
yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

23 /08 / 1990

Başkan : Prof. Dr. Necati YALGIN *Necati Yalgin*  
Üye : Doç. Dr. Muratpa KESKİN *M. Keskin*  
Üye : Doç. Dr. Mehmet GÜNDÜZ *Mehmet Gündüz*

ONAY

Yukarıdaki imzaların , adı geçen öğretim  
Üyelerine ait olduğunu anaylarım.

9 /14 / 1990  
Enstitü Müdürü  
Doç. Dr. Bekir Sarı *Bekir Sarı*  
YILBAŞ

## ÖZGEÇMİŞ

Adı ve soyadı : Mustafa GENÇASLAN

Baba adı : Mehmet

Ana adı : BULBUL

Doğum yeri : Boğazlıyan / YOZGAT

doğum tarihi : 1964

İlk öğrenimini Boğazlıyan / YOZGAT ilçesinde , orta ve lise öğrenimini ise Kayseri 'de tamamladı. Yüksek öğrenimini, Fırat Üniversitesi , Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü'nü bitirerek yaptı ve müteakiben Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü yüksek lisans öğrencisi oldu. 1989 yılında ise E.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü 'ne Araştırma Görevlisi olarak girdi. Halen bu göreve devam etmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bana bu tez çalışma konusunu veren , çalışmalarım boyunca alakasını ve yardımlarını esirgemeyen muhterem hocam Doç. Dr. Mustafa **KESKİN** 'e teşekkürü bir borç bilir , minnet ve şükranlarımı sunarım. Nümerik çözümler için kullanılan kompiütür programlarını veren Amerika Milli Teknoloji ve Standartlar Enstitüsü ( National Institute of Standards and Technology , NIST ) araştırmacısı sayın Dr. Ron Boisvert 'e ve yine aynı kurumda araştırmacı olan ve Amerika Katolik Üniversitesi ( The Catholic University of America ) öğretim üyesi sayın Prof. Dr. Paul H.E. Meijer 'e şükranlarımı sunarım. Ayrıca , birçok noktalarda değerli eleştirilerinden dolayı Prof. Dr. Paul H.E. Meijer 'e tekrar teşekkür ederim. Bu arada , Prof. Dr. Paul H.E. Meijer 'ın Erciyes Üniversitesi Fizik Bölümüne gelmesinin maddi desteğini sağlayan NATO 'ya , proje destek no:86/708 , ve imkanlarını kullandığım Erciyes Üniversitesi Bilgi İşlem Merkezine teşekkür ederim.

## ÖZET

ÜÇ DURUMLU İKİLİ GAZ-SIVI ÖRGÜ MODELLERİNİN  $x_1-x_2$  ve P-T DÜZLEMLERİNDE KRİTİK ÇİZGİLER İÇİN GENELLEŞTİRİLMESİ

M. GENÇASLAN

Karışımlar , homojen karışımların temel termodinamik bağıntıları ve üç-durumlu sistemler hakkında genel bir bilgi verildi. Sonra , üç durumlu ikili gaz-sıvı sistemlerin kritik özelliklerinin açıklanması için geliştirilmiş olan üç durumlu Örgü-Gaz Modeli , van der Waals Denklemi ve Tompa Modeli gibi üç önemli model tanıtıldı. Herbir model için serbest enerji ifadesi elde edildi ve üç model için de kolayca kullanılacak genel bir serbest enerji formülü bulundu. Daha sonra , durum (hal) denklemi , spinodal eğrileri , kritik çizgiler ve bunların kararsızlık başlangıcı hakkında bilgi verildi.

Bunları takiben ilk olarak , Örgü-Gaz Modeli için enerji parametrelerinin  $w_1 = w_2$  ;  $w_0$  simetrik durumu ( $w_1 = w_2 = 2$  ;  $w_0 = 8$  alındı) için kritik çizgileri ve permüte simetrik yani

$w_2$  ile  $w_0$  'ın yer değiştirmesi , durumlarının kritik çizgi-  
leri elde edildi. van der Waals Denklemi için geometrik or-  
talama ve kesişim noktası şartı için van Laar tarafından  
bulunan  $w_1=1$  ;  $w_2=2,884\ 549$  ;  $w_0=0,48\ 775\ 697$  değerleri  
için kritik çizgiler elde edildi. Tompa Modeli için ise ,  
kritik çizgilerin kesişim noktalarını sağlayan enerji pa-  
rametreleri olan  $w_1=2 (2 \sqrt{N} - 1)$  ;  $w_2=2$  ;  $w_0=4 (\sqrt{N} + 1)$   
değerleri ve bunların permütasyonu için kritik çizgiler  
elde edildi.

Herbir model için permüte edilmiş ve permüte edilmemiş du-  
rumda elde edilen  $x_1-x_2$  ve P-T diyagramlarının bir kar-  
şılaştırılması yapıldı ve P-T diyagramlarının Scott ve van  
Konynenburg ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırmasında  
hangi sınıfa girdikleri tartışıldı.

## ABSTRACT

CRITICAL LINES IN THE  $x_1-x_2$  AND P-T PLANES FOR A  
GENERALIZED THREE STATE BINARY GAS-LIQUID LATTICE MODEL

M. GENÇASLAN

Mixtures, the basic thermodynamics relationships of the homogenous mixtures and three state system are presented in general. Then, three important models such as three state Lattice-Gas Model, van der Waals Equation and Tompa Model which are used to explain the critical properties of three state binary gas-liquid systems are introduced. The free energy expression is obtained for each model and a general free energy formula, which can be easily used, for three models is found. Later on, the equation of state, spinodal curves, critical lines and the onset of the instability of critical lines are presented briefly.

Following these, firstly, the critical lines are obtained for the symmetric case,  $w_1 = w_2$ ;  $w_0$ , of energy parameters



( $w_1 = w_2 = 2$  ;  $w_0 = 8$ ) and permuted symmetric case , i.e.  $w_2$  is interchanged with  $w_0$  , for the lattice-gas. For the van der Waals equation the critical lines are obtained for  $w_1 = 1$  ;  $w_2 = 2,884\ 549$  ;  $w_0 = 0.48\ 775\ 697$  values which are found by van Laar for the geometric-mean and crossing point condition. For the Tompa Model , the values of energy parameters  $w_1 = 2(\sqrt{N} - 1)$  ;  $w_2 = 2$  ;  $w_0 = 4(\sqrt{N} + 1)$  which provide the crossing point of critical lines , and critical lines for their permutation are obtained.

For each model , the  $x_1 - x_2$  and P-T diagrams which are obtained for both permuted and non-permuted cases are compared and the classification of P-T diagrams is discussed according to Scott and van Konynenburg binary gas-liquid phase-diagram classifications.

## İÇİNDEKİLER

ONAY .....	II
ÖZGEÇMİŞ .....	III
TEŞEKKÜR .....	IV
ÖZET .....	V
ABSTRACT .....	VII
İÇİNDEKİLER .....	IX
BÖLÜM I. GİRİŞ .....	1
I.1. KARIŞIMLAR HAKKINDA GENEL BİLGİ .....	1
I.1.1. Çözelti Türleri .....	5
I.1.2. ideal Çözeltiler .....	7
I.1.3. ideal Olmayan Çözeltiler .....	9
I.1.4. Polimer Çözeltiler .....	12
I.2. HOMOJEN BİR KARIŞIMIN TERMODİNAMİK NİCELİKLERİ ....	13
I.3. ÜÇ DURUMLU SİSTEMLER .....	17
I.3.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli .....	18
I.3.2. van der Waals Modeli .....	21
I.3.3. Tompa Modeli .....	22
BÖLÜM II. SERBEST ENERJİ İFADESİNİN GENELLEŞTİRİLMESİ .....	24
BÖLÜM III. DURUM (HAL) DENKLEMİ ve SPİNODAL .....	28

BÖLÜM IV. KRİTİK ÇİZGİLER .....	32
IV.1. GENEL BİLGİLER .....	32
IV.1.1. Denge Eğrileri .....	32
IV.1.2. Kritik Çizgi , Eşit Konsantrasyon Çizgisi , Üç-Faz Çizgisi ve Saf Madde Çizgisinin Kesişmeleri .....	39
IV.1.3. Gazlar ve Sıvılar .....	41
IV.2. GENELLEŞTİRİLMİŞ ÜÇ DURUMLU İKİLİ GAZ-SIVI ÖRGÜ MODELİ İÇİN KRİTİK ÇİZGİLER .....	49
IV.2.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli için Kritik Çizgiler .....	53
IV.2.2. van der Waals Modeli için Kritik Çizgiler .....	60
IV.2.3. Tompa Modeli için Kritik Çizgiler .....	64
BÖLÜM V. SONUÇ ve TARTIŞMA .....	78
KAYNAKLAR .....	82
EKLER	
EK1. POLİMER ÇÖZELTİLER ve TOMPA MODELİ İÇİN ENTROPİ İFADESİ .....	87
EK2. ÖRGÜ-GAZ MODELİ İÇİN SERBEST ENERJİ İFADESİ .....	89

## BÖLÜM I

### I.GİRİŞ

#### I.1.KARIŞIMLAR HAKKINDA GENEL BİLGİ

İki veya daha çok maddenin hiçbir kurala uymadan biraraya getirilmesiyle oluşturulan sisteme karışım adı verilir. Karışımı oluşturan maddeler ise bileşen olarak adlandırılır. Bu bileşenler , element veya bileşik olabilirler. Sabit oranlar ve katlı oranlar kanunları , yalnızca , bileşiklerin elementlerden oluşumuyla alakalı olup karışımların oluşumları ile hiçbir ilgileri yoktur[1].Tabiattaki maddelerin tümü birbirleriyle gelişigüzel karışmış halde bulunurlar. Karışımları oluşturan bileşenlerin birbirine göre bağlı miktarları çok farklı olabilir. Bir karışımda , farklı görünümlere sahip farklı bölgeler bulunabilir. Karışımları kesinlikle belirleyebilmek için element yüzdelerinin belirlendiği kimyasal analiz yanında , faz yüzdelerini veren faz analizinin de yapılması gerekmektedir. Sıcaklık , yoğunluk, derişim , kırılma indisi , buhar basıncı ve dielektrik sabiti gibi maddenin toplam kütesinden bağımsız olan yani,

T. C.

Yükseköğretim Kurulu

şiddet özelliği taşıyan değişkenlerin (intensive parametreler) her noktasında aynı olduğu sistem bölgelerine faz adı verilir. Bir faz , tek veya çok bileşenli olabilir. Bir fazlı karışımlara homojen , çok fazlı karışımlara ise heterojen karışım denir. Heterojen sistemler de bir bileşenli veya çok bileşenli olabilirler. Örneğin bir bileşenli su , uçlu noktasında ; katı , sıvı ve buhar olmak üzere üç fazdan oluşur. Diğer yandan , hava ve kum ile karışarak beyaz köpükler halinde sahile vuran dalgalar çok fazlı ve çok bileşenli karışımlara iyi bir örnek teşkil ederler.

Belli bir kimyasal formüle sahip olan ve bu formüle uygun şekilde saf olarak elde edilebilen maddelere karışım içinde birer bileşen adı verilir. Mesela , sodyum klorür ile su karışımında  $Na^+$  ve  $Cl^-$  iyonları yanında  $H_2O$  molekülleri de vardır. Tanecik türünün üç olmasına rağmen ;  $Na^+$  ve  $Cl^-$  iyonları ayrı ayrı saf olarak elde edilemediğinden birer bileşen değil de , ikisinin birden oluşturduğu ve saf olarak elde edilebilen  $NaCl$  bir bileşen olduğundan karışım , üç değil de iki bileşenlidir. Homojen veya heterojen olsun bir karışımdaki bileşen sayısı ya sistem ile ortam arasındaki madde alışverişi yada kimyasal bir tepkime ile değişebilir. Kapalı bir sistemde bileşen sayısı sıcaklıkla , faz sayısı ise hem sıcaklık hem de basınçla değiştirilebilir [1,2].

Bu çalışmada , bir fazlı yani homojen karışımlarla ilgilenecektir. Homojen karışımlara özel olarak çözelti adı verilir. Bundan sonra , aksi belirtilmedikçe , karışım denildiğinde homojen karışım kastedilmiş olacaktır.

Çözeltilerin incelenmesinde , çözücü ve çözünen gibi iki terim kullanılır. Genel olarak , karışımda daha fazla mik-

tarda bulunan maddeye çözücü , daha az miktarda bulunana ise çözünen adı verilir. Bununla birlikte , bu terimler , uygun düştüğü hallerden değişik olarak da kullanılabilir. Mesela su molekülleri çok az dahi olsa , sülfürik asit ile sudan oluşan çözeltide sülfürik asit çözünen , su da çözücü olarak gösterilir.

Çözelti , belli sınırlar dahilinde , bileşimi sürekli olarak değiştirilebilen bir maddedir de denilebilir[3]. Gerçek bir çözeltiyi mekanik bir karışımdan ayıran "homojen" sözcüğüdür. Zira karışımlarda farklı bileşim ve özellikler gösteren makroskobik bölgeleri ayırdetmek mümkündür. Bir çözeltinin özellikleri ve bileşimi , incelememizi moleküler seviyede yapmıyorsa çözeltinin her yerinde aynıdır , yani tek biçimlidir (uniform). Bununla beraber ne çözelti ne de karışım olarak açıkça sınıflandırılmayan bazı maddeler de vardır. Sudaki bir sabun çözeltisinin bir çok sabun molekülünün bir araya gelerek kümelesmesinden ileri gelen değişik bir görünüşü buna iyi bir örnektir. Böyle bir madde yapılan deneye göre , hem homojen olan hem olmayan özellikler gösterebilir[3]. Bu nedenle karışımlarla çözeltileri her zaman kesin sınırlarla ayırma imkanı yoktur.

Bir çözeltiyi tanımlayabilmek için , nitel olarak bileşenlerinden başka , bu bileşenlerin miktarları hakkında da bilgi sahibi olmalıyız. Çözelti özellikleri , mevcut maddelerin mutlak miktarına bağlı olmadığından , genellikle bileşenlerin bağıl miktarları hakkında bilgi edinilmekle yetinilir. Bir maddenin bağıl miktarına , bu maddenin konsantrasyonu denir.

Mol-kesri , molalite , molarite , formalite ve normalite olmak üzere bes önemli konsantrasyon birimi vardır. Bunlar-

dan mol-kesri birimleri , bir çözeltinin konsantrasyona bağlı bazı özellikleri ve çözünen - çözücü moleküllerinin bağlı sayıları arasındaki bağıntıyı belirtmek için kullanıldığında daha faydalı olduğundan dolayı bu tezde konsantrasyon birimi olarak mol-kesri kullanılacaktır. Herhangi bir bileşenin mol-kesri , bu bileşenin mol-sayısının çözeltideki bütün bileşenlerin toplam mol sayısına bölünmesiyle elde edilir. İki bileşenden oluşmuş bir çözeltide bileşenlere 1 ve 2 dersek ,

$$\text{bileşen 1 ' in mol-kesri} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} ,$$

$$\text{bileşen 2 'nin mol-kesri} = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

yazabiliriz , burada  $n_1$  ve  $n_2$  , 1 ve 2 bileşenlerinin sırasıyla mol sayısıdır. Genellikle , mol-kesri birimleri ile ifade edilen konsantrasyonlar için  $x$  simgesi kullanılır. Böylece herhangi bir  $i$  sayıda bileşen için ,

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} , \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} ,$$

$$, \dots , \quad x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \dots + n_i}$$

ve bütün mol-kesirleri toplamı için

$$x_1 + x_2 + \dots + x_i = 1$$

olacağı aşikardır ki bu ise normalizasyon şartı olarak bilinir.

### I.1.1. Çözelti Türleri

Bir çok çözünen-çözücü çifti tipleri bulmak mümkündür. Örneğin iki gazın karışımı , bizim çözelti tanımlamamıza uymaktadır. Çözücünün ve dolayısıyla çözeltinin gaz , sıvı ve katı halde bulunuşuna göre çözeltiler gaz , sıvı ve katı çözeltiler olmak üzere üçe ayrılırlar. Bunlar Tablo-I.1.1 de görüldüğü gibidir.

Çözücü madde	Çözünmüş madde	Örnek
KATI	katı sıvı gaz	bakır içinde çinko bakır içinde çiva palladyumda hidrojen
SIVI	katı sıvı gaz	su içinde şeker su içinde alkol su içinde oksijen
GAZ	katı sıvı gaz	azot içinde iyot azot içinde su azot içinde oksijen

Tablo-I.1. Değişik türde çözeltiler.

Bir bileşenin başka bir bileşen içinde her yana atomik veya moleküler büyüklükte dağılmasından oluşmuş katılar , katı çözeltilerdir . Herhangi bir kristalde olduğu gibi örgü noktalarının hangi tip atomlar tarafından tutulduğuna dair bir düzenlilik olmasa dahi , katı çözeltilerde atomların yığılışı düzenlidir. Katı çözeltiler , alaşım olarak bilinen bir gurup maddelerin bir kısmını teşkil ettiklerinden uygulamada çok önemlidirler.Bir alaşım , (metalik özelliklere sahip) iki veya daha fazla elementin bir karışımı olarak tanımlanabilir. Mesela gümüş sterling , bakırın gümüş içindeki katı çözeltisi ile oluşur. Keza , bir katı çözelti olan prinç , bakır ve çinkonun bir alaşımıdır. Bununla beraber , bütün alaşımlar katı çözelti değildir. Mesela bizmut-kadmiyum gibi bazı alaşımlar , alaşımı yapan heriki



elementin çok küçük kristallerinin karışımından oluşmuş heterojen karışımlardır.  $MgCu_2$  gibi bazı alaşımlar ise farklı metallere oluşmuş metallere arası bileşiklerdir.

Gaz ,sıvı veya katının bir sıvı içinde çözünmesinden müteşekkil sistemler ise sıvı çözeltiler olarak adlandırılır. Eğer sıvı yerine su kullanılırsa , çözeltiliye sulu çözeltili denir. Su-şeker karışımının kinetik tablosu şöyle izah edilebilir : Şeker molekülleri , çözeltilinin tamamına rastgele dağılmışlardır. Demek ki çözeltiler için "homojen" kavramının moleküler bakımdan pek anlamı olmamaktadır. Bununla beraber deneyler , çok çok sayıda moleküllerle yapıldığı için , pratik olarak , çözeltiler homojendir denir.

Gaz çözeltiler ise , bir gazın başka bir gaz içinde çözünmesiyle oluşan çözeltilerdir. Bütün gazlar , birbirleriyle her oranda karıştıklarından , gazların herhangi bir karışımı homojendir yani bir çözeltilidir. Gaz halindeki çözeltilerin kinetik tablosu saf bir gazinkine benzer , buradaki ayırım moleküllerin farklı oluşudur.İdeal olarak düşünersek moleküller birbirinden bağımsız olarak hareket ederler.

Saf gazların ve gaz karışımlarının davranışlarını inceleyen bilimsel çalışmalar 17. ve 18. yüzyıllarda yapılmıştır. Sıvı çözeltilerin özelliklerinin belirlenmesi için yapılan üç ana çalışma hemen hemen aynı zamana tesadüf etmektedir. İdeal çözeltiler için Raoult Kanunu (1878-1887) seyreltik çözeltiler için van't Hoff Kuramı (1878) ve iyonlaşma için ise Arrhenius Kuramı (1887) geliştirilmiştir. Katı çözeltilerin tabiatı üzerine yapılan bilimsel çalışmalar ise 19. yüzyılın sonlarına doğru başlamış olup J. Willard Gibbs'in 1873-1878 yılları arasında geliştirdiği faz kuralı bu çalışmaların çekirdeğini oluşturmaktadır[1].

Çözeltiler ihtiva ettikleri bileşenlerin sayısına göre ikili (binary) , üçlü (ternary) vs. olmak üzere de adlandırılırlar.

### I.1.2. İdeal Çözeltiler

Elimizde uçucu bir çözücü ile uçucu olmayan bir çözünenen oluşmuş bir çözelti olsun. Çözücünün buhar basıncının çözünmüş maddenin konsantrasyonuna , genellikle çok karışık bir şekilde bağlı olduğu denel olarak bulunmuştur. Bununla beraber , bileşenleri arasında herhangi bir ısı alışverişi olmadan oluşan bazı çözeltiler vardır ki bunların buhar basıncıyla konsantrasyonu arasındaki bağıntı çok basittir. böyle çözeltilerde , çözücünün buhar basıncı mol-kesriyle orantılıdır ve orantı sabiti de saf çözücünün buhar basıncıdır. Yani ,

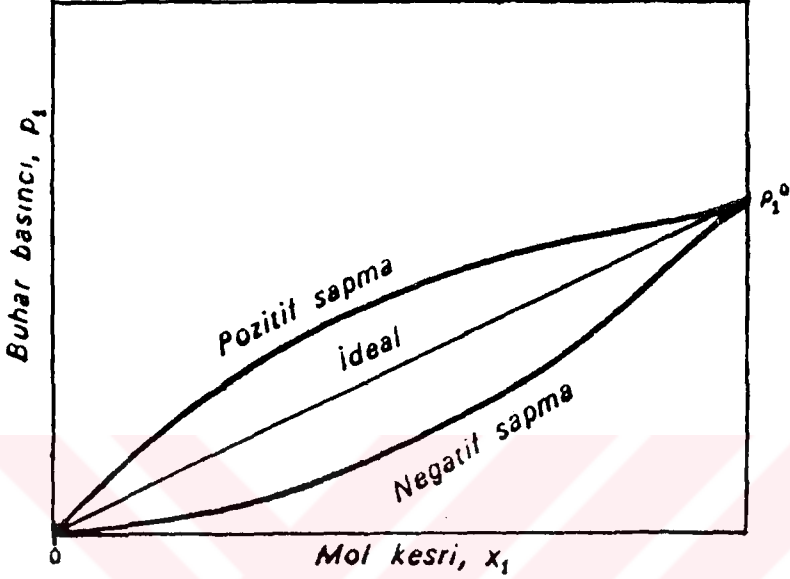
$$P_{\text{çözelti}} = P_{\text{çözücü}} = P_1 = P_1^{\circ} \times x_1$$

$$P_1 = P_1^{\circ} \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \quad (I.1)$$

olur. Bu eşitlikte  $P_1$  çözücünün (bileşen 1 'in) gerçek buhar basıncı ,  $P_1^{\circ}$  saf çözücünün buhar basıncı ;  $x_1$  , bileşen 1 'in (çözücünün) çözeltideki mol-kesri ,  $n_1$  ve  $n_2$  ise bileşen 1 ve bileşen 2 'nin çözeltideki mol sayılarıdır. Buhar basıncının (I.1) eşitliğine göre konsantrasyona bağlı olduğu her çözelti bir ideal çözeltidir.  $P_1 = x_1 P_1^{\circ}$  bağıntısına Raoult Kanunu denir. Yani , Raoult Kanununa uyan her çözelti bir ideal çözeltidir denir.

Raoult Kanunu uygulamada , en iyi şekilde , seyreltik çözeltilerde gerçekleşir. Çözünen maddenin konsantrasyonu artırıldıkça çözücünün buhar basıncı idealden sapar. Bu sapma çok kere pozitif değerde olur ( kloroform ve etil al-

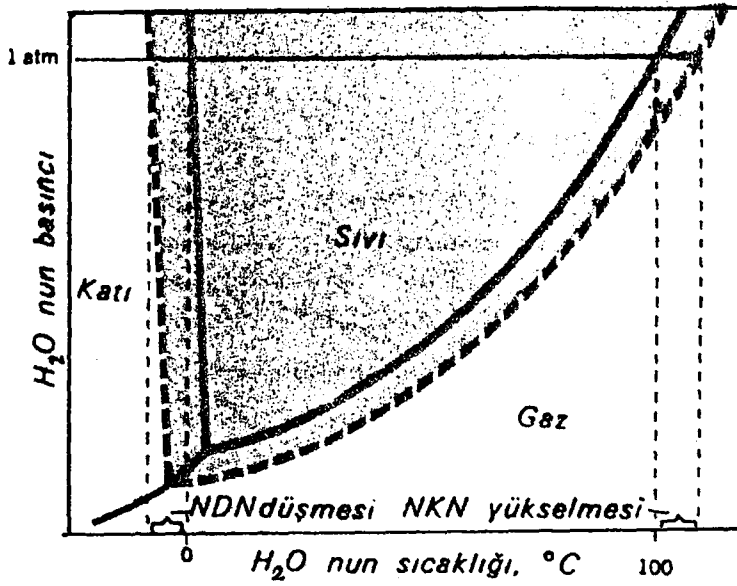
kolde olduğu gibi ) ; fakat bazı hallerde sapma negatif de olur ( kloroform ve aseton karışımında olduğu gibi ). Şekil-I.1 de karakteristik bir hal görölmektedir[2].



Şekil-I.1 : Raoult Kanununun gösterilişi.

Şekil-I.2 , bir faz diyagramında , çözücü (su) içerisinde çözünen maddenin belli bir konsantrasyonun etkisini göstermektedir. Kesiksiz çizgiler saf suyun , kesikli çizgiler ise çözeltinin faz diyagramını gösteriyor. Soldaki kesikli çizgi katı H<sub>2</sub>O (buz) ve sıvı çözelti arasındaki dengeye tekabül eder. Bu eğri , söz konusu çözelti farklı basınçlarda soğutulduğu zaman saf halde katı H<sub>2</sub>O nun ayrıldığı sıcaklıkları gösterir. Sağdaki kesikli çizgi , gaz halindeki H<sub>2</sub>O ile sıvı çözelti arasındaki dengeye tekabül eder ve çeşitli basınçlarda ısıtıldığı zaman gaz halindeki saf H<sub>2</sub>O nun ayrıldığı sıcaklıkları gösterir.

Çözeltide , donma noktası alçalmasının ve kaynama noktası yükselmesinin neden çözünen madde moleküllerinin konsantrasyonuna bağlı olduğu ideal Raoult kanunu ifadesinden görülebilir. Heriki halde de çözünen madde konsantrasyonu



Şekil-1.2 : Sulu çözeltinin ve suyun faz diyagramının karşılaştırılması (kesikli çizgiler çözeltiyi göstermekte).

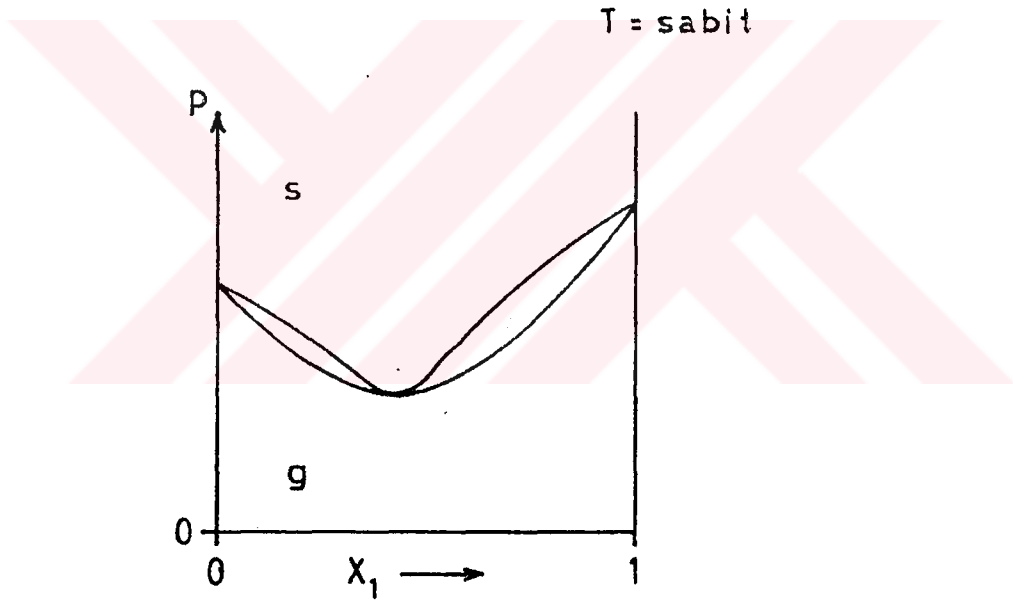
çözücünün mol-kesrini tayinde önemlidir. Zira , çözünen maddenin konsantrasyonu arttıkça çözücünün konsantrasyonu azalır ve bununla orantılı olarak çözücünün buhar basıncı küçülür.

### 1.1.3. İdeal Olmayan Çözeltiler

Raoult Kanununa uymayan çözeltilere ideal olmayan çözeltiler denir. İdeal olmayan çözeltilerin buhar basınçları ile konsantrasyonları arasındaki bağıntı daha kompleks olabilir. İdeal olmayan çözeltilerin belirgin özelliği , bileşenlerin birbirleriyle karışırken bir ısı açığa çıkması veya soğurulmasıdır. Şimdi , çözelti oluşurken ısı açığa çıkması veya soğurulması durumunu kısaca irdeleyelim.

Karışımı oluşturan bileşenlerin saf halde buldukları zamanki enerjileri karışım içindeki enerjilerinden daha büyükse karışım oluşturulurken ısı açığa çıkması gözlenir. Bu durum , aynı cins moleküller arasındaki çekim kuvveti

aynı cinsten olmayan moleküller arasındaki çekim kuvvetinden küçük olduğu durumlarda ortaya çıkar. Buna örnek olarak kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ve aseton [ $(\text{CH}_3)_2\text{CO}_2$ ] molekül çifti verilebilir. Böyle bir karışımda , kloroform molekülündeki tek hidrojen , aseton molekülündeki oksijen tarafından kuvvetle çekilir. Karışım oluşurken ısı açığa çıkması ,Raoult Kanunundan negatif sapma olarak gözlenir. Zira , çözeltiyi oluşturan moleküller daha düşük bir enerji seviyesinde bulunduğundan , her bileşiğin buhar basıncı Raoult Kanununun gerektirdiğinden az olur[3]. Yani , Şekil-1.3 te görüldüğü gibi karışımın bir buhar basıncı minimumu vardır[4].



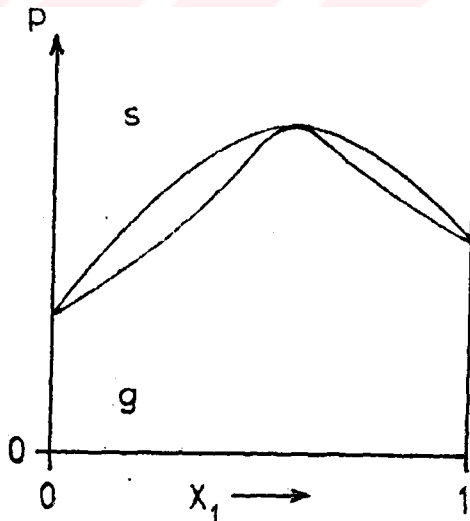
Şekil-1.3 : Raoult kanunundan negatif sapma gösteren ikili bir karışımın P-X(T) diyagramı. Karışım bir buhar basıncı minimumuna sahiptir.

Karışma esnasında ısı soğurulması ise , çözeltiyi teşkil eden bileşenlerin moleküllerinin enerjileri saf halde oldukları zamanki enerjilerine oranla daha yüksek olduğunda gözlenir. Yani , aynı cins moleküller arasındaki çekim kuvveti , farklı cins moleküller arasındaki çekim kuvvetinden daha zayıftır. Böyle bir karışımı oluşturan mole-

küllerin enerji seviyeleri daha yüksek olduğundan , bunların çözültiden kurtulmak için daha büyük bir eğilim göstermeleri sebebiyle her bileşenin buhar basıncı daha büyük olur ve bu da Raoult Kanunundan pozitif sapmaya neden olur. Yani , Şekil-1.4 'de görüldüğü gibi karışım bir buhar basıncı maximumuna sahiptir. Bu tip karışımlara , molekülleri polar olan bir sıvıyla molekülleri polar olmayan bir sıvının karışımı örnek olarak gösterilebilir[3,4].

Bir karışımın Raoult Kanunundan sapmasına göre ; buhar basıncı maximumunun bulunması sonucu , tabii olarak, bir kaynama noktası minimumu , buhar basıncı minimumunun bulunması sonucu da bir kaynama noktası maximumu beklenir. Kaynama noktası maximumunun veya minimumunun görüldüğü bileşimdeki karışım azeotropik karışımdır. Azeotropik bir karışım için sıvı ile gaz eğrilerinin birbirine teğet olduğu görülür yani , buharın bileşimi sıvınıninki ile aynı olur[4]. Bu nedenle azeotropik karışım kaynatıldığı zaman üzerindeki buhar

T = sabit



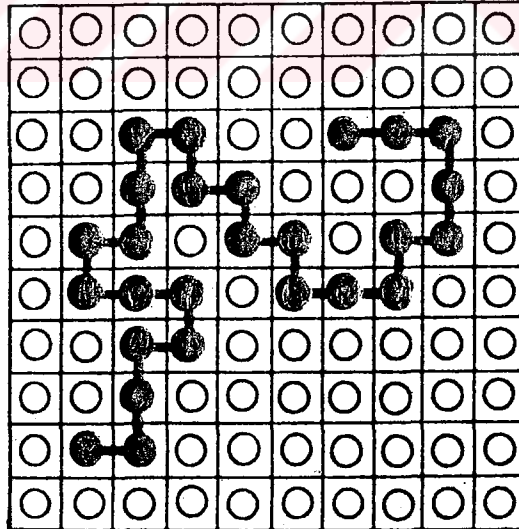
Şekil-1.4 : Raoult kanunundan pozitif sapma gösteren ikili bir karışımın P-X(T) diyagramı. Karışım bir buhar basıncı maximumuna sahiptir.

fazi sıvı ile aynı bileşimde olur. Bunun bir sonucu olarak da azeotropik bir karışım , saf bir maddeymiş gibi , sabit bir sıcaklıkta bileşimi değişmeksizin kaynar.

#### I.1.4. Polimer Çözeltiler

Burada , esasında çok geniş olan polimer çözeltiler konusuna kapsamlıca girilmeden kısaca genel bilgiler verilecektir[5].

Çözünmüşü bir polimer olan çözelti , eğer polimerin moleküler ağırlığı yüksekse , ideallikten çok büyük sapmalar gösterir. Ancak , son derece seyreltik bir polimer çözelti ideallik kanununa (Raoult Kanununa) , bir asimptotik limit dahilinde , yaklaşır[5].



Şekil-1.5: Bir polimer çözeltisinin sıvı örgü teorisinde şematik gösterimi.

Bir polimer çözeltisinin , sıvı örgü teorisine göre , şematik gösterimi Şekil-1.5 'te görülmektedir. Çözelti ,  $N_1$  adet A gibi bir çözücü moleküllerinden ve  $rN_2$  adet B gibi

bir polimer moleküllerinden oluşsun. Buradaki  $r$ , B moleküllerinden polimer oluşturan zincir sayısıdır. A ve B molekülleri de  $N = N_1 + rN_2$  kadar örgü noktaları işgal etsinler (Flory yaklaşımı). Bu durumda karışımın entropisi,

$$S = - ( N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 ) \quad (I.2)$$

ile verilir[6], burada  $\varphi_1$  ve  $\varphi_2$ ,

$$\varphi_1 = \frac{N_1}{N_1 + rN_2}, \quad \varphi_2 = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$$

olmak üzere çözücü ve çözünmüşün hacim konsantrasyonlarıdır. S'nin elde edilmesi EK-1'de verilmiştir.

Bu arada şunu da ilave edelim ki, (I.2) ifadesi bir ideal polimer çözeltisi için sağlanmalıdır ve bu durumda (ideallikte)  $\Delta W$  karışma entalpisi sıfır olmalıdır. Ideallikten sapmalar olduğu zaman (I.2) denklemi veya  $\Delta W = 0$  şartı geçersiz olur[5].

## I.2. HOMOJEN BİR KARIŞIMIN TERMODİNAMİK NİCELİKLERİ

Özdeş parçacıklardan (moleküllerden) müteşekkil bir sistem ele alalım. Sistem boyunca  $T$  sıcaklığı ve  $P$  basıncı sabitse sistem dengededir. Sistemin dört temel termodinamik denklemi, geniş (extensive) parametreler cinsinden birinci dereceden homojen bir fonksiyon olmalıdır[7].

Sistemin enerjisini, parçacık sayısının, hacmin ve entropinin bir fonksiyonu olarak ifade edelim. Bu fonksiyon,  $S$  ve  $V$  kendileri geniş parametreler olduklarından,

$$E = N f\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \quad (I.3)$$

formunda olmalıdır ki bu  $N$ ,  $S$  ve  $V$  cinsinden birinci dere-



ceden en genel homojen bir fonksiyondur.

F serbest enerjisi (Helmoltz serbest enerjisi) , N , T ve V nin bir fonksiyonudur. T sabit ve V hacmi geniş parametre olduğu için yukarıdakine benzer bir muhakemeyeyle

$$F = N f\left(\frac{V}{N}, T\right) \quad (I.4)$$

yazılır. Aynı şekilde W entalpisi (ısı fonksiyonu) için N , S ve P basıncının bir fonksiyonu olarak

$$W = N f\left(\frac{S}{N}, P\right) \quad (I.5)$$

elde ederiz. Nihayet G termodinamik potansiyeli (Gibbs serbest enerjisi); N , P ve T nin bir fonksiyonu olarak

$$G = N f(P, T) \quad (I.6)$$

formundadır.

Bu aşamada konuya şöyle yaklaşalım : Eğer sistemin durumunu tanımlayan hacmin yanısıra  $\lambda_i$  gibi parametreler varsa , sistemin enerjisinin diferansiyeli için ifade  $d\lambda_i$  diferansiyeli ile orantılı olarak artırılmalıdır :

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (I.7a)$$

ki burada  $\Lambda_i$  , sistemin durumunun bazı fonksiyonlarıdır. Benzer tarzda dF serbest enerjisi , dG termodinamik potansiyeli ve dW entalpisi için

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (I.7b)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (I.7c)$$

$$dW = TdS + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (I.7d)$$

şeklinde olacağı açıktır.

Konu başlangıcındaki tartışmada N parçacık sayısı , bağımsız değişkenimizdir ve dλ parametresine tekabül etmektedir. Yani temel termodinamik denklemlerimiz , dN ile orantılı olarak artmalıdır :

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (I.8a)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (I.8b)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (I.8c)$$

$$dW = TdS + VdP + \mu dN \quad (I.8d)$$

durumunu alırlar ki burada  $\mu$  , kimyasal potansiyeldir ve

$$\begin{aligned} \mu &= \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \\ \mu &= \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial W}{\partial N} \right)_{S,V} \end{aligned} \quad (I.9)$$

olduğu görülebilir.

Şimdi , farklı parçacıklardan oluşan sistemleri tartışalım. Bu , birden fazla maddelerin tüm karışım türlerini kapsar. Alışıldığı gibi , sistemin bileşenleri sayısı , madde sayısı anlamındadır ki bu nicelikler tam denge durumunda keyfi olarak tayin edilebilirler. Tam denge durumundaki bir sistem için tüm termodinamik nicelikler tamamen tayin edilebilirler. Eğer sistemdeki farklı maddeler arasında bir kimyasal reaksiyon olursa , bağımsız bileşenler sayısı sistemdeki farklı maddelerin sayısı ile aynı olmayabilir ; böyle bir sistem kısmi dengededir , termodinamik niceliklerin tesbiti , genelde , sistemdeki mevcut maddelerin miktarının bilinmesini gerektirir[7].

Daha önce elde edilen ifadeleri karışımlar için genelles-

tirmek kolaydır. Evvela , tüm termodinamik nicelikler, toplamsal değişkenler (farklı parçacık sayısı ve hacim) cinsinden birinci dereceden homojen bir fonksiyon olmalıdır. Bunun yanısıra sistemin , parçacık sayısına göre termodinamik potansiyellerinden birinin türevi olarak tek bir kimyasal potansiyel kavramı yerine karışımın herbir bileşeni için  $\mu_i$  kimyasal potansiyeli vardır ki bunlar ,  $N_i$  parçacık sayısına göre termodinamik potansiyelin türevidir. Buna uygun olarak (I.8a,...,d) formüllerindeki  $\mu dN$  ile  $\sum_i \mu_i dN_i$  toplamı değiştirilmelidir. Mesela  $dG$  diferansiyeli için ifade

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (I.10)$$

ve kimyasal potansiyel

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{P,T} \quad (I.9a)$$

halini alır.  $N_i$  ye göre  $G$  , birinci dereceden homojen bir fonksiyon olduğundan kimyasal potansiyel , bu değişkenlere göre sıfırdan dereceden bir fonksiyon olmalıdır.

$G$  ,  $N_i$  ye göre birinci dereceden homojen bir fonksiyon olduğu için Euler teoremini kullanmakla

$$G = \sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i \quad (I.11)$$

elde edilir ki bu  $G = N\mu$  formülünün genelleştirilmiştir.

Şimdi ,  $\Omega$  potansiyeli için

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i N_i \quad (I.12)$$

yazılabilir ki  $\Omega = -PV$  dir. (I.12) denklemi ,  $P$  basıncı sistemin farklı kısımlarında farklı değerler aldığı zaman bir dış alan içindeki sistemler için geçerli olması sona erer.

### I.3. UÇ-DURUMLU SİSTEMLER

Uç-durumlu sistem , karışımı oluşturan bileşenlerden birinin molekülleri ne aynı ne de farklı moleküllerle etkileştiği bir sistemdir.  $N = N_1 + N_2 + N_0$  toplam moleküllerinden oluşmuş bir sistem dikkate alalım ;  $N_1$  , bileşen 1 'in molekül sayısı ,  $N_2$  bileşen 2 'nin molekül sayısı ve  $N_0$  , ne bileşen 1 ve bileşen 2 ile ne de kendi cinsi molekülleri ile etkileşen moleküllerin yani boşlukların sayısıdır[8]. Konsantrasyon birimi olarak mol-kesri kullanılırsa ,

$$\begin{aligned} x_1 &= \frac{N_1}{N_1 + N_2 + N_0} , & x_2 &= \frac{N_2}{N_1 + N_2 + N_0} \quad \text{ve} \\ x_0 &= \frac{N_0}{N_1 + N_2 + N_0} \end{aligned} \quad (I.13)$$

sırasıyla bileşen 1 , bileşen 2 ve boşlukların konsantrasyonu olur ve tabiatıyla

$$x_1 + x_2 + x_0 = 1$$

dır.

Karışımlar çok geniş bir konu olduğundan , bu tezde , moleküler seviyede homojen olan karışımlarla (çözeltilerle) ilgilenecektir diye sınırlandırmıştık. Bu aşamada ise şöyle bir sınırlama daha yapılacaktır : Kritik davranışları incelenecek olan karışımlar , moleküler seviyede homojen olan ikili sıvı-gaz karışımlardır. İkili sıvı-gaz karışımların kritik davranışlarını incelemek için , uç durumlu sistemler çerçevesinde , çeşitli modeller geliştirilmiştir. Bunlardan , İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli , van der Waals Modeli ve polimer çözeltiler için Tompa Modeli ele alınacaktır. Söz konusu modellerden birer alt başlık halinde bahsetmeden önce , karışımlar için , istatistik mekaniksel anlamda yapılacak temel kabüller sıralanacaktır[9] :

1. Saf sıvıların ve sıvı karışımların herikisinin de sanki-kristal (quasi-crystalline) örgü yapılarına sahip oldukları ve herbir molekülün bir örgü noktasını işgal ettikleri ve belirli sayıda yakın komşu moleküllerle kuşatıldıkları kabul edilmiştir. Böyle bir kabul gereklidir zira , sıvılar hakkında mevcut istatistik mekaniksel teoriler tatminkar değildir.

2. Karışımı oluşturan A ve B gibi maddelerin herikisinin molekülleri de hemen hemen aynı büyüklükte ve aynı biçimdedirler. Bu kabul , herbir molekülün aynı sayıda molekül ile kuşatıldığını belirtir. Ayrıca , karışım süreci boyunca hacim değişmesinin ihmal edilebilir olduğunu da ifade eder.

3. Moleküller arasındaki kuvvetlerin , diğer komşu moleküller arasındaki kuvvetlerden müteessir olmadıkları , en azından , ihmal edilebilir olduklarıdır.

4. Karışımı teşkil eden A ve B maddelerinin moleküllerinin herikisinin de polar olmadıklarıdır. Bunun sebebi basittir. Çünkü polar moleküllerin , minimum elektrostatik enerji ile orantılı bir şekilde , relatif olarak yüksek mertebeden konfigürasyonlar oluşturmaya meyilli oldukları farzedilir. Burada dikkate alınan karışımların molekül dağılımları ise tamamen rastgeledir.

Şimdi modeller hakkında bilgi verelim.

### 1.3.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli

İki bileşenli sistemlerin kritik davranışlarını izah etmek için Guggenheim tarafından örgü modeli geliştirilmiştir[10]. Bu modelde herbir molekül , bir sanki-örgü (quasi-

lattice) noktasını işgal eder. Eğer , karışımın serbest enerjisinde bir artış olursa homojen karışım iki faza ayrışır. Bu modelin bir dezavantajı , kontak halindeki iki fazın parçacık yoğunluklarının aynı olduğunun kabul edilmesidir öyle ki buhar-sıvı dengeleri için bu teori kullanılamaz. Diğer yandan , saf maddelerin kritik davranışlarının incelenmesinde örgü-gaz modeli yaygın olarak kullanılır. İki bileşenli örgü-gaz modeli , tek bileşenli örgü-gaz modelinin ve iki bileşenli bir sistem için Guggenheim 'in örgü teorisinin önemli özelliklerini birleştirir. Aslında bu , bileşenlerden birinin moleküllerinin (boşluklar) ne benzer ne de farklı moleküllerle etkileştiği üçlü bir sistem için regüler çözeltiler teorisidir[8].

Şimdi ,  $N_1$  molekül bileşen 1 ,  $N_2$  molekül bileşen 2 ve  $N_0$  adet de ne  $N_1$  molekülleri ile ne de  $N_2$  molekülleri ile işgal edilmiş (boşluklar) bir örgü sistemi dikkate alınsın. Yani , toplam örgü noktası sayısı  $N = N_1 + N_2 + N_0$  dir. Moleküller arasındaki etkileşme enerjisi için yakın olmayan komşular ihmal edilirse , bileşen 1 'in bir molekül çifti için etkileşme enerjisi  $-2w_1/z$  (  $z$  , en yakın komşu sayısı ) dir. Bu nedenle saf bileşen 1 için konfigürasyonel enerji  $-N_1w_1$  dir. Benzer tarzda bileşen 2 için  $-N_2w_2$  dir. Farklı iki molekül arasındaki etkileşme enerjisi

$$\frac{-2w_{12}}{z} = \frac{(-w_1 - w_2 + w_0)}{z}$$

dir ,burada  $w_0$  , mübadele enerjisidir öyle ki bileşen 1 'in bir molekülünün bileşen 2 'nin bir molekülü ile mübadelesi için gerekli enerji  $2w_0$  dir. Karışımların faz davranışları çalışmalarında , serbest enerjinin sadece konfigürasyonel kısmı önemlidir ; diğer kısım karışım sürecince etkilenmez[8].

Şimdi ,  $N = N_1 + N_2 + N_0$  toplam örgü noktalı bir sistemin

konfigürasyonel enerjisi şöyle yazılabilir. Bu yapılırken sıfırıncı yaklaşım ( zeroth approximation ) kullanılmaktadır ; boşlukların ve moleküllerin , örgüdeki konfigürasyonu konfigürasyonel enerjiden bağımsızdır. Böylece konfigürasyonel enerji[8] ,

$$F_C = -N_1 w_1 - N_2 w_2 + N x_0 x_1 w_1 + N x_0 x_2 w_2 + N x_1 x_2 w_0 + NkT ( x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0 ) \quad (I.14)$$

olarak yazılabilir. (I.14) 'nin elde edilişi EK-2 'de verilmektedir. Örgü noktası başına konfigürasyonel enerji ise

$$f(x_1, x_2) = -x_1 w_1 - x_2 w_2 + x_0 x_1 w_1 + x_0 x_2 w_2 + x_1 x_2 w_0 + kT ( x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0 ) \quad (I.15)$$

olur[11] burada , elbette ,  $x_1 = N_1 / N$  ,  $x_2 = N_2 / N$  ve  $x_0 = N_0 / N$  olmak üzere konsantrasyonlardır.

Kontak halindeki iki faz için şart , bileşenlerin kimyasal potansiyellerinin ve basınçlarının heriki fazda da aynı ol-

masıdır.  $\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, N, N_j \neq i, \neq 0}$  ( i = 1,2 ) olarak tanımlanan kimyasal potansiyel f cinsinden

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} , \quad \mu_2 = \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (I.16)$$

ve  $P = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2}$  olarak tanımlanan basınç ise

$$-Pv_0 = f - x_1 \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} - x_2 \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (I.23)$$

halini alır , burada  $v_0$  , örgü noktası başına hacimdir.

### I.3.2. Van der Waals Modeli

Bileşenleri ,  $N_1$  molekülden ibaret bileşen 1 ve  $N_2$  molekülden ibaret bileşen 2 olan bir ikili karışım için van der Waals modeli ,

$$F = - NRT \ln\left[\left(\frac{V}{Nb} - 1\right)\right] - a \frac{N^2}{V} + NRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + N[x_1 f_1(T) + x_2 f_2(T)] \quad (I.18)$$

Helmoltz serbest enerjisi ile tanımlanır ki burada  $T$  ,  $V$  ve  $R$  sırasıyla sıcaklık , hacim ve gaz sabitidir. Ayrıca ,

$$N = N_1 + N_2 \quad ,$$

$$x_1 = N_1 / N \quad , \quad x_2 = N_2 / N = 1 - x_1$$

dır ve  $f_1$  ve  $f_2$  faz dengelerinde fazlaca bir rol oynamayan fonksiyonlardır[12]. (I.18) eşitliğinin  $V$  'ye göre türevi alınmakla meşhur van der Waals durum denklemi

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} = - \frac{NRT}{[V-Nb]} - a \frac{N^2}{V^2} \quad (I.19)$$

olarak elde edilir. Burada  $a$  ve  $b$  'nin mol-kesirlerine bağlı olduğu kabul edilir. (I.19) te  $b$  'nin bir sabit ve  $a$  'nın da

$$a = w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + 2w_{12} x_1 x_2 \quad (I.20)$$

halinde quadratik bir forma sahip olduğu kabul edilecektir. Uç durumlu sistemlerle karşılaştırma imkanı olması için (I.18) eşitliği

$$\bar{G} = F \frac{b}{RTV} \quad (I.21a)$$

$$\bar{G} = \gamma_1 \ln \gamma_1 + \gamma_2 \ln \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_2) \ln(\gamma - \gamma_1 - \gamma_2) - (RTb)^{-1} [w_1 \gamma_1^2 + w_2 \gamma_2^2 + 2w_{12} \gamma_1 \gamma_2] + \gamma_1 \bar{f}_1(T) + \gamma_2 \bar{f}_2(T) \quad (I.21b)$$



formunda[12] yeniden yazılabilir ki burada ,

$$\gamma_1 = b \frac{N_1}{V} \quad , \quad \gamma_2 = b \frac{N_2}{V}$$

olarak boyutsuz yoğunluk ölçümleri ve  $\bar{G}$  , boyutsuz serbest enerjidir. Buna ilaveten , yeniden bir serbest enerji tanımlanırsa[12] ,

$$P_\sigma = \bar{a}xy + \bar{b}xy + \bar{c}xy + x \ln x + y \ln y + (z-\sigma) \ln z \quad (I.22)$$

burada ,  $x = \gamma_1$  ,  $y = \gamma_2$  ,  $z = 1-\gamma_1-\gamma_2 = 1-x-y$

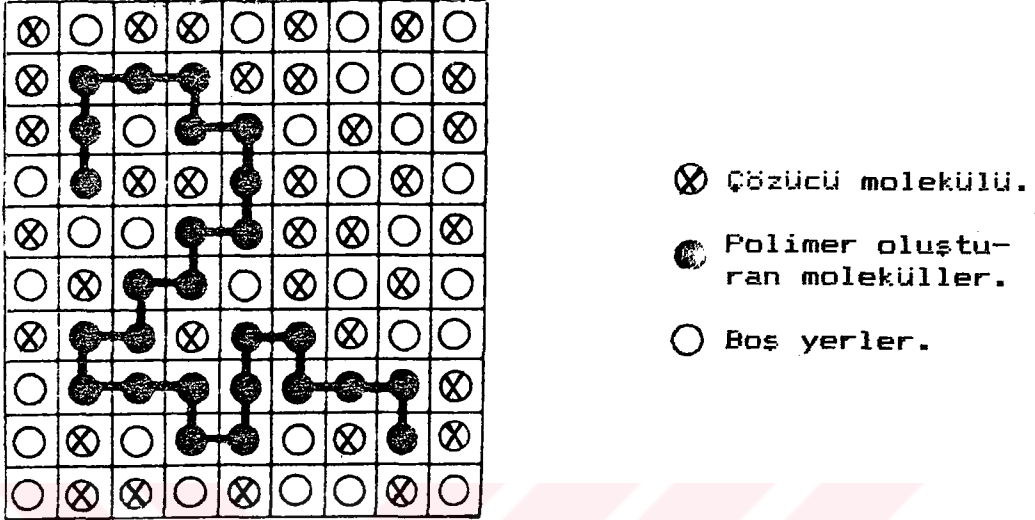
$$\bar{a} = \frac{w_2}{RTb} \quad , \quad \bar{b} = \frac{w_1}{RTb} \quad , \quad \bar{c} = \frac{(w_1 + w_2 - w_{12})}{RTb}$$

ile tanımlıdır.  $\sigma = 0$  olursa ,  $P_\sigma$  ifadesi  $\bar{G}$  Gibbs potansiyeli ile özdeştir.  $\sigma = 1$  alındığı takdirde , üç bileşenli model ile van der Waals modeli arasındaki fark sadece  $b$  'nin bir sabit ,  $a$  'nın da (I.20) formunda verilmesi ve (I.22) serbest enerjisinde  $-\ln z$  ilave terimidir.

### 1.3.3. Tompa Modeli

Bu model , Flory-Huggins 'in polimer çözeltilerin davranışlarını izah etmek için geliştirdikleri modele dayanır. Tompa Modelinde de bir sanki-kristal (quasi-crystalline) vardır ve karışımı oluşturan bileşenlerin molekülleri bu kristalin örgü noktalarını işgal etmişlerdir ve bu modelin tasvir ettiği sistem üç durumlu bir sistemdir. Yani , kristalin örgü noktalarını bileşen 1 (çözücü) molekülleri ve bileşen 2 (çözünen polimer madde) molekülleri doldurmuşlardır. Ancak , çözücü ve çözünen molekülleri tarafından doldurulmamış yerler de vardır. Bu husus , ikili polimer çözeltiler için Tompa Modelini Flory-Huggins Modelinden ayırır. Yani , Tompa , Örgü-Gaz ve polimer çözeltiler için Flory-Huggins Modelini birleştirmiştir[13,14,15]. Şekil-I.6 , bir poli-

mer çözeltisini , şematik olarak , kristal örgü çerçevesin-  
de göstermektedir[5].



Şekil-I.6 : Bir polimer çözeltisinin sıvı örgü içindeki kompozisyonu.

Şimdi ,  $x_1$  çözücü molekülleri konsantrasyonu ,  $x_2$  polimer molekülleri konsantrasyonunu göstermek üzere sistemin serbest enerjisi ,

$$F(x_1, x_2) = U - TS \quad (I.23)$$

ile verilir , burada T sıcaklık (enerji boyutunda yani ,  $k_B$  birimi cinsinden) , U enerji ve S entropi ( $1/k_B$  birimi cinsinden) dir. Lineer olmayan formda U enerjisi ,  $w_1$  ,  $w_2$  ve  $w_{12}$  etkileşme parametreleri olmak üzere ,

$$U = -( w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 ) \quad (I.24)$$

ile ve sistemin S entropisi ise ,

$$S = -( x_1 \ln x_1 + \frac{1}{N} x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0 ) \quad (I.25)$$

ile verilir[16] , burada N , polimer zincirindeki halka sayılarını gösterir. (I.25) 'in elde edilmesi EK-1 te verilmiştir.

## BÖLÜM II

### II. SERBEST ENERJİ İFADESİNİN GENELLEŞTİRİLMESİ

Bu bölümde , bir önceki bölümde üç durumlu sistemler için yazılmış olan serbest enerji ifadelerinin bir genelleştirilmesi yapılacaktır. Üç durumlu bir sistemin serbest enerjisi , moleküler alan yaklaşımında , örgü noktaları işgal ihtimaliyeti cinsinden hesaplanabilir[17] ;  $x_1$  , 1 numaralı maddenin (çözücü veya daha hızlı buharlaşan bileşenin) işgal ihtimaliyeti ve  $x_2$  , 2 nolu maddenin (çözünenin) işgal ihtimaliyeti  $x_0$  ise , boş yerlerin bulunması ihtimaliyetidir. Tabiatıyla , ihtimaliyetler toplamı  $x_1 + x_2 + x_0 = 1$  dir. Sistemin F serbest enerjisi ,

$$F(x_1, x_2) = U - TS \quad (II.1)$$

formundadır , burada T ,  $k_B$  birimi cinsinden sıcaklık , U enerji ve S ,  $1/k_B$  cinsinden entropidir. U enerjisi , lineer olmayan formda[8,16] ,

$$U = -(w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) \quad (II.2)$$

denklemleri ile verilir. Bununla birlikte , aşağıda muhakemesi yapılacağı üzere S entropisi , her bir model için farklı farklı formlardadır. Böylece , sıkıştırılabilir ikili bir örgü-gaz için entropi ,

$$S = -( x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0 ) \quad (II.3)$$

iken , molekülleri eşit büyüklükte olan bileşenlerden müteşekkil ikili bir karışımın van der Waals modeli için[12,16]

$$S = -[ x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + (x_0 - 1) \ln x_0 ] \quad (II.4)$$

olmakta ve Flory Huggins-Tompa modeli için[13,16] ise ,

$$S = -( x_1 \ln x_1 + \frac{1}{N} x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0 ) \quad (II.5)$$

formundadır. Denklem (II.5) deki N , bileşen 2 deki polimer zincirlerinin halka sayısını gösterir. Her bir model için ayrı ayrı yazılan entropinin genelleştirilmiş[16] ,

$$S = -[ x_1 \ln x_1 + \frac{1}{N} x_2 \ln x_2 + (x_0 - \sigma) \ln x_0 ] \quad (II.6)$$

halini alır ki bu , gerekli sınırlamalar yapılarak yine her bir model için entropi ifadesini sağlar. Şöyle ki, N=1 ve  $\sigma=0$  olduğu zaman örgü-gaz modeli ; N=1 ve  $\sigma=1$  olduğunda van der Waals gaz-sıvı ikili karışım sistemi ve nihayet  $N > 1$  ve  $\sigma=0$  alındığı zaman Tompa modeli için entropi ifadesini sağlar. Ayrıca ,  $0 < \sigma < 1$  değerleri dikkate alındığı zaman , bir gaz-sıvı sistem için van der Waals ve örgü-gaz modeli arası bir ara-model[16] için entropi eşitliği elde edilir. Burada şunu da belirtelim ki , N parametresi , ikili bir karışımın bileşenleri arasındaki büyüklük farkını da temsil eder.

Genelleştirilmiş S entropisini (II.6) formunda yazdıktan sonra , genelleştirilmiş F enerjisini yazmak için U ener-

jisi değişik formlarda yazılabilir :

$$w_0 = w_1 + w_2 - w_{12}$$

olmak üzere

$$U = w_1 x_0 x_1 + w_2 x_0 x_2 + w_0 x_1 x_2 - (w_1 + \mu_1) x_1 - (w_2 + \mu_2) x_2 \quad (II.7)$$

formunda[16] veya

$$U = -\frac{1}{2} (u_1 x_1^2 + u_2 x_2^2 + u_0 x_0^2) - \mu_1 x_1 - \mu_2 x_2 - (x_1 + x_2) u_0 + \frac{1}{2} u_0 \quad (II.8)$$

biçiminde de[16,18] yazılabilir ki burada

$$u_1 = w_0 + w_1 - w_2 \quad , \quad u_2 = w_0 + w_2 - w_1 \quad \text{ve}$$

$$u_0 = w_1 + w_2 - w_0 = w_{12}$$

dir. (II.8) eşitliği dikkate alınırsa , burada kullanılan modeller için , genelleştirilmiş serbest enerji ,

$$F = -(w_1 x_1^2 + w_{12} x_1 x_2 + w_2 x_2^2) - \mu_1 x_1 - \mu_2 x_2 + T \left[ x_1 \ln x_1 + \frac{x_2}{N} \ln x_2 + (x_0 - \sigma) \ln x_0 \right] \quad (II.9)$$

şeklindedir. Kısaca , serbest enerjinin ,

$$F_i(x_i) = U_i - TS_i \quad , \quad i = 0,1,2$$

ile

$$F(x_1, x_2) = F_1(x_1) + F_2(x_2) + F(x_0) \quad (II.10)$$

halinde "ayrılabilir" olduğu [16] görülür. Eğer  $w_{12}$  , Berthelot toplama kuralı olarak[19] veya sadece geometrik ortalama şartı olarak kabul edilen  $w_{12} = 2 \sqrt{w_1 w_2}$  şeklinde ise hesaplama kolaylaşır. Mesela , van der Waals benzeri durum denklemleri ile karşılaştırma yapıldığında , gerçek

sistemlerin bu kuraldan fazla bir sapma göstermediği gözlenir. Bu nedenle  $w_{1,2} = 2(1-k) \sqrt{w_1 w_2}$  gibi bir k parametresini tanımlamak[16,20] faydalı olur. Bununla birlikte, hesapsal tecrübeler, kritik çizgiler için sonuçların,  $w_{1,2}$  nin bir önceki değeri ve k 'lı değeriyle son derece uyum içinde[16] olduğunu göstermiştir.

Burada şu genel bilgileri de vermek faydalı olur ki genelleştirilmiş F serbest enerjisinin birinci türevi, durum denklemini; ikinci türevi, spinodalı; üçüncü türevi, kritik çizgileri; dördüncü türevi, kritik çizgilerin kararsızlık başlangıcını ve beşinci türevi ise üçlü kritik noktayı tayin etmekte kullanılır[16].

## BÖLÜM III

### III. DURUM (HAL) DENKLEMİ VE SPİNODAL

Bir sistemin ölçülebilir temel büyüklükleri olan P basıncı, V hacmi , T sıcaklığı , n mol sayısı ve x bileşimi gibi büyüklüklerin verilmesiyle sistem tamamen belirlenmiş olur. Sistemin bu beş hal büyüklüğü arasında ,

$$f(P,V,T,x,n) = 0 \quad (III.1)$$

formunda bir hal denklemi vardır[4]. Söz konusu beş temel büyüklüğe hal büyüklükleri denir ve bunların dördü bağımsız olarak seçilebilirken beşinci değişken (III.1) denklemi ile diğerlerine bağlı olarak belli bir değerdedir. Bu değer , hal denklemi belli ise diğer dördünün değerlerinden hesaplanabilir veya hal denklemi belli değilse bile denel olarak hesaplanabilir.

Ele alınan sistem , bir kimyasal etkileşmenin bulunmadığı kapalı bir sistem ise hal denklemi , x ve n 'nin sabit olması nedeniyle

$$f(P,V,T) = 0 \quad (III.2)$$

formunu alır. Böylesine sistemlerde bağımsız seçilebilen

değişken sayısı iki olduğundan bunların durumu iki eksenli diyagram üzerinde bir nokta ile temsil edilebilir.

Bir sistemin durumunu anlatmak için pratikte , T,V ve T,P termodinamik değişken çiftlerini almak çok elverişlidir ve yaygın olarak kullanılır. Bu nedenle , termodinamik nice-likleri ve bunların birbirlerine göre türevlerini değişik formlarda yazmak ve birbirlerine dönüştürmek gereklidir. Eğer , V ve T bağımsız değişken olarak kullanılırsa dönüşüm sonuçlarını P basıncı ve  $C_V$  spesifik ısısı ( V ve T 'nin fonksiyonları olarak ) cinsinden ifade etmek uygun olabilir. Böylece basınç , hacim ve sıcaklık arasındaki bağıntıyı sağlayan durum denklemi[7] yardımıyla termodinamik niceliklerin değişik türevlerini hesaplamak mümkündür. Benzer tarzda , temel değişkenler olarak P ve T kullanılırsa dönüşüm sonuçları V ve  $C_p$  ( P ve T 'nin fonksiyonları olarak ) cinsinden ifade edilmiş olmalıdır.

Şimdi , üç durumlu bir sistem ele alındığı takdirde bunun durum denklemi ,

$$\frac{dF}{dx_i} = \left( \frac{\partial F_i}{\partial x_i} \right)_{x_0} - \left( \frac{\partial F_0}{\partial x_0} \right) = 0 \quad ( i= 1,2 ) \quad (III.3)$$

sartından[16] bulunabilmelidir. Böylece buradan ,

$$\left( \frac{\partial F_1}{\partial x_1} \right)_{x_0} = \left( \frac{\partial F_0}{\partial x_0} \right) \quad \text{ve} \quad (III.4a)$$

$$\left( \frac{\partial F_2}{\partial x_1} \right)_{x_0} = \left( \frac{\partial F_0}{\partial x_0} \right) \quad (III.4b)$$

olmak üzere ,

$$T \left[ \ln \left( \frac{x_1}{x_0} \right) + \frac{\sigma}{x_0} \right] = 2w_1 x_1 + w_{12} x_2 + \mu_1 \quad (III.4a')$$

$$T \left[ \frac{1}{N} \ln x_2 - \ln x_0 + \frac{\sigma}{x_0} + \frac{1}{N} - 1 \right] = 2w_2 x_2 + w_{12} x_1 + \mu_2 \quad (III.4b')$$



eşitlikleri elde edilir. Veya  $\sigma=0$  ve  $N=1$  alındığı zaman kümesel değişim metodunun kullanılmasıyla[21,22] ,

$$x_1 = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{1}{T}(2w_1x_1 + w_{12}x_2 + \mu_1)\right] \equiv \frac{e_1}{Z} \quad (\text{III.4a''})$$

$$x_2 = \frac{1}{Z} \exp\left[\frac{1}{T}(2w_2x_2 + w_{12}x_1 + \mu_2)\right] \equiv \frac{e_2}{Z} \quad (\text{III.4b''})$$

yazılabilir ki burada  $Z = e_1 + e_2 + 1$  dir. Bu eşitlikler yardımıyla  $T$  sıcaklığının ve herbir bileşenin  $\mu_1, \mu_2$  kimyasal potansiyellerinin verilmesiyle  $x_1$  ve  $x_2$  konsantrasyonları tayin edilebilir.

Deneysel sonuçlarla karşılaştırmak için  $x_1$  ve  $x_2$  'yi

$$\rho = \frac{(x_1 + x_2)}{V_0} \quad \text{yoğunluğu ve çözünenin } c = \frac{x_2}{(x_1 + x_2)}$$

mol-kesri ile yerdeğiştirmek uygundur. Basınç (  $N=1$  kullanılarak ) ,

$$PV_0 = -F + x_1 \frac{\partial F}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial F}{\partial x_2} \quad (\text{III.5a})$$

ifadesinden[B,13] ,

$$\begin{aligned} & PV_0 + w_1x_1^2 + w_{12}x_1x_2 + w_2x_2^2 \\ & = T[(\sigma-1)\ln x_0 + \frac{x_1 + x_2}{x_0} \sigma + \frac{x_2}{N} - x_2] \end{aligned} \quad (\text{III.5b})$$

ve buradan da ,

$$PV_0 + (x_1 + x_2)^2 w(c) = T\left[\frac{x_1 + x_2}{1 - x_1 - x_2} \sigma + (\sigma-1)\ln x_0\right] \quad (\text{III.5})$$

yazılır[13] , burada  $w(c)$  ,

$$w(c) = w_1(1-c)^2 + w_{12}c(1-c) + w_2c^2$$

dir ve  $V_0$  , örgü-gazdaki veya van der Waals gazındaki katı

kürenin hacmidir. Bilhassa kritik basınç , kritik sıcaklık ve c konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak kritik yoğunluk neticesinde (III.5) durum denkleminin davranışı ,  $x_1-x_2$  düzleminde kritik çizgilerin davranışı ile belirlenir. Bu nedenle dikkatimiz ,  $x_1-x_2$  düzleminde yoğunlaşacaktır.

Karışımların faz davranışları , izotermal F yüzeyindeki noktaların hattı olan spinodal eğri incelemeleriyle de anlaşılır. Yarı-kararlı ve kararsız durumlar arasındaki sınır çizgisi olan bu eğri

$$F_{x_1x_1}F_{x_2x_2} - F_{x_1x_2}^2 = 0 \quad (III.6)$$

denklemleriyle verilir[8] , burada  $F_{x_1} = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_2}$  vs. dir. Spinodal eğri ve yüksek türevleri , ikinci türevlerin Hessian matrisini hesaplama temeline dayanır[17]. Bu nedenle, enerji ve entropinin  $u_i$  ve  $s_i(x_i)$  (  $i=1,2$  ) olmak üzere ikinci türevlerini tanımlamak uygundur. Herbir model için  $s_i$  değerleri Tablo-III.1 'de verilmektedir. Bu notasyon kullanılarak spinodal eğri , Krinsky ve Mukamel[18] 'in

	Örgü-gaz	Tompa	van der Waals
$s_1$	$\frac{1}{x_1}$	$\frac{1}{x_1}$	$\frac{1}{x_1}$
$s_2$	$\frac{1}{x_2}$	$\frac{1}{Nx_2}$	$\frac{1}{x_2}$
$s_\theta$	$\frac{1}{x_\theta}$	$\frac{1}{x_2}$	$\frac{(1+\sigma/x_\theta)}{x_2}$

Tablo-III.1 : Örgü-gaz , Tompa modeli ve  $0 < \sigma < 1$  ara van der Waals modeli için negatif entropinin türevleri.

gösterimiyle ,

$$H = \alpha_0\alpha_1 + \alpha_0\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2 \quad , \quad \alpha_i = -[ u_i - Ts_i(x_i) ] \quad (III.7)$$

biçimindedir. Bu denklem T 'ye göre ikinci derecedendir.

## BÖLÜM IV

### IV. KRITİK ÇİZGİLER

Bu bölümde önce , genel olarak , kritik çizgiler ve diğer çizgilerle olan alakası ele alınacaktır. Daha sonra herbir model için , hem  $x_1 - x_2$  düzleminde hem de P-T düzleminde kritik çizgilerin durumu tartışılacaktır.

#### IV.1. GENEL BİLGİLER

##### IV.1.1 Denge Eğrileri

Özdeş parçacıklardan oluşan bir sistemin durumu , sistemin herhangi iki niceliğinin değerleri ile tanımlanır , mesela P ve T gibi. İki bileşene sahip (ikili bir karışım) bir sistemin durumunu tanımlamak için üç nicelik tayin etmek gerekir , mesela P,T ve konsantrasyon gibi. Karışımın konsantrasyonu (x) ile , tek bir maddenin miktarının herikisinin miktarına birden oranı kastedilmektedir. Tabiatıyla  $x$  ,  $1 \geq x \geq 0$  dır. İkili bir karışımın durumu , üç boyutlu koordinat sisteminde bir nokta ile temsil edilebilir ki bu koordinatın eksenleri söz konusu üç niceliğe karşılık gelir.

Faz kuralına göre , iki bileşenli bir sistemde en fazla dört faz birarada bulunabilir. Böyle bir sistemin serbeslik derecesi ; iki faz olduğu zaman iki , üç faz için bir ve dört faz için yoktur. Bu nedenle dengedeki iki fazlı durumlar , üç boyutlu koordinat sisteminde bir yüzey teşkil eden noktalarla gösterilir ; üç fazlı durumlar (üçlü noktalar) bir çizgi teşkil eden noktalarla (üçlü nokta-çizgisi veya üç-faz çizgisi olarak da adlandırılır) ve dört fazlı durumlar izole edilmiş noktalarla gösterilir.

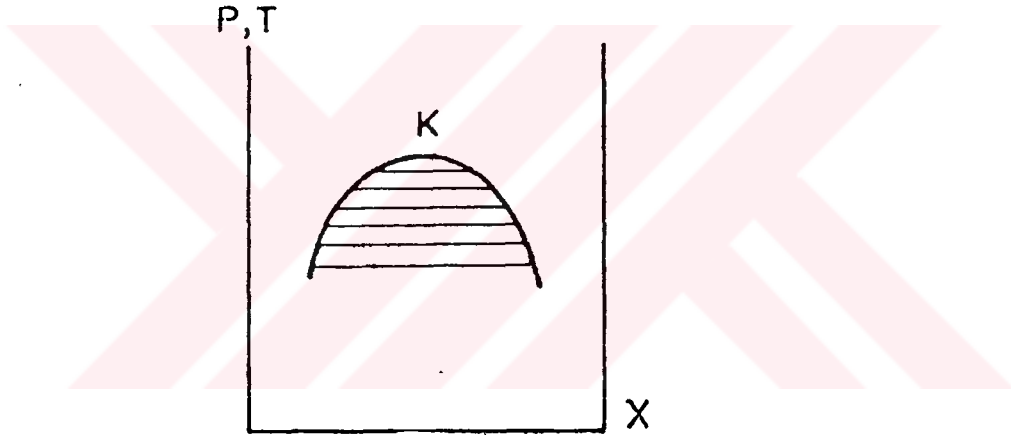
Bir karışım için , koordinatlar olarak P,T ve bir bileşenin kimyasal potansiyelini alırsak (kontak halindeki fazlar için eşit olan değerler) , iki fazın dengesi bir yüzey ile gösterilir ki bunun her noktasını dengedeki iki faz için P,T ve  $\mu$  tayin eder. Üç faz mevcut olduğu zaman , bunların dengesini gösteren noktalar (üçlü noktalar) , onların yani üç fazın herbir çifti için denge yüzeylerinin kesişim eğrileri üzerinde uzanacaktır.

Burada genel bilgiler verilirken , bağımsız değişkenler olarak P,T ve  $x$  kullanılacaktır. Koordinatlar olarak , genellikle P -  $x$  veya T -  $x$  olmak üzere iki boyutlu koordinatlar kullanılacaktır . Sabit sıcaklık veya sabit basınç düzlemleriyle denge yüzeyinin kesişim çizgileri çizilebilir. Bu çizgilere denge eğrileri ( faz diyagramları olarak da adlandırılır )[7] denilecektir.

Bir denge eğrisi üzerinde , iki fazda konsantrasyonların eşit olduğu noktalar dikkate alındığında iki durum mümkün olabilir[7] : (1) böyle bir noktada iki fazın tüm diğer özellikleri de eşit hale gelir , yani fazlar özdeştir. (2) böyle bir noktada iki ayrı faz ortaya çıkar. (1) durumdaki noktalar kritik nokta olarak adlandırılır ; (2) du-

rumundaki noktalar , eşit konsantrasyon noktası olarak adlandırılır.

Kritik nokta yakınında bir denge eğrisi Şekil-IV.1 de görülen forma sahiptir ( K noktasında bir minimuma sahip benzer bir şekilde de olabilir ). Bu eğri içinde yer alan noktalar (ince çizgilerle taralı bölgede) iki faza ayrılmadaki durumları tasvir eder. Bu fazlardaki konsantrasyonlar , uygun yatay çizgilerle eğrinin keşişim noktaları tarafından tayin edilirler. K noktasında iki faz birleşir. Kritik noktada etrafından geçen herhangi bir yolla , taralı olmayan bölgedeki iki nokta arasında sürekli bir geçiş olabilir.



Şekil-IV.1 : Kritik nokta yakınında bir denge eğrisi.

Şekil-IV.1 , kritik nokta civarında iki fazdaki mevcut durumların dengede olduğunu gösterir ki bunlar x ve keyfi küçük bir miktar kadar farklı  $x+\delta x$  konsantrasyonlarına sahiptir. Böyle fazlar için denge şartı ,

$$\mu(P,T,x) = \mu(P,T,x+\delta x)$$

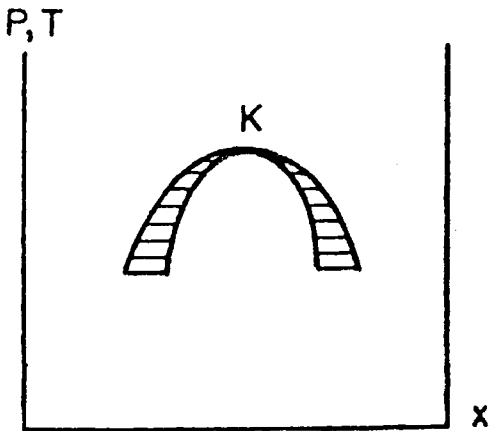
dir , burada  $\mu$  , karışımdaki maddelerden herhangi birinin kimyasal potansiyelidir. Bu yüzden kritik noktada ,

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{P,T} = 0 \quad (IV.1)$$

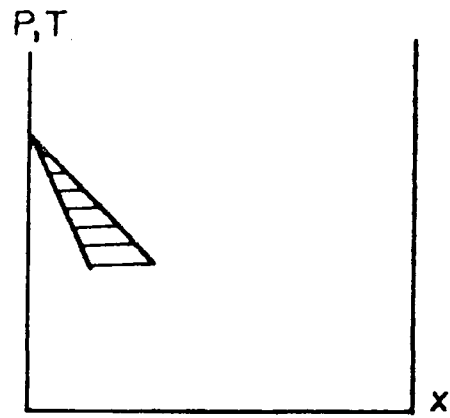
şartının olması gerektiği görülür. (IV.I) deki  $\mu$  değeri , karışımdaki iki maddeden birinin kimyasal potansiyelidir ve aslında özdeş olan bu iki potansiyeli almakla iki şart elde edilir.

Kritik noktalar , denge yüzeyi üzerinde bir çizgi oluştururlar.

Bir eşit konsantrasyon noktası yakınında denge eğrileri , Şekil-IV.2 'de görülen forma sahip ( veya minimum bir K noktalı da olabilir ) olmalıdır. İki eğri , K noktasında bitişir. İki eğri arasındaki bölgede iki faza ayrışma meydana gelir. K noktasında , iki fazın konsantrasyonları eşit hale gelir , ama farklı fazların mevcut olması devam eder. Kritik noktalar gibi eşit konsantrasyon noktaları da denge yüzeyindeki bir eğri üzerinde uzanırlar. Eşit konsantrasyon noktasına karşılık gelen bir karışım , azeotropik karışım olarak da adlandırılır.



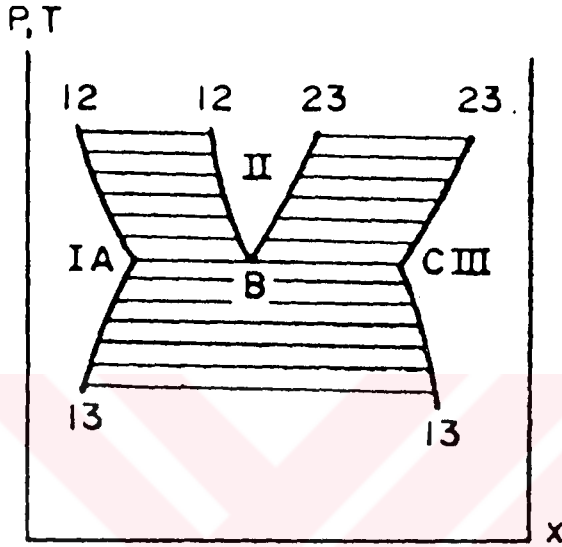
Şekil-IV.2 : Kritik nokta yakınında bir denge eğrisi.



Şekil-IV.3 : Zayıf çözeltilerde denge eğrisi.

Şimdi , alçak konsantrasyonlarda denge eğrilerinin özellikleri dikkate alalım. Alçak konsantrasyonlarda (zayıf çözeltiler) , denge eğrileri Şekil-IV.3 de gösterilmiştir

yani , ordinat ekseninde kesişen iki doğrudan ibarettirler. İki doğru arasındaki bölge fazlara ayrışma bölgesidir. Doğruların yukarısındaki ve aşağısındaki bölgeler ise iki ayrı faz bölgeleridir.



Şekil-IV.4 : Birbirleri ile kontak halinde üç fazdan oluşan iki bileşenli bir sistemin denge eğrisi.

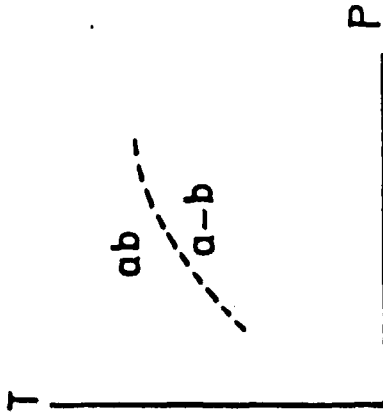
Son olarak , birbirleri ile kontak halinde olan üç fazdan mutesekkil iki bileşenli bir sistem dikkate alalım. Denge eğrileri üçlü nokta yakınında Şekil-IV.4 'deki gibi gözükür. Bunların konsantrasyonlarını , absis eksenine paralel bir doğru üzerinde uzanan A , B , C noktaları tayin eder. Üçlü noktada birinci fazın konsantrasyonunu veren A noktası ; birinci ve ikinci faz arasındaki 12 ve birinci-üçüncü faz arasındaki 13 eğrilerinin kesişim noktasıdır. Benzer tarzda B ve C noktaları ; birinci-ikinci ve ikinci-üçüncü fazlar arasındaki 12 ve 23 denge eğrilerinin kesişim noktası (B) ve ikinci-üçüncü fazlar arasındaki 23 ve 13 denge eğrilerinin kesişim noktası (C) dir. A , B , C noktaları , tabiatıyla , denge yüzeyi üzerindeki üç çizginin T=sabit veya P=sabit düzlemiyle kesişim noktalarıdır ; B noktasına

tekabül eden çizgi üçlü nokta çizgisi veya üç-faz çizgisi olarak adlandırılacaktır. I , II , III bölgeleri , birinci, ikinci ve üçüncü fazların ayrışma durumlarını gösterir.

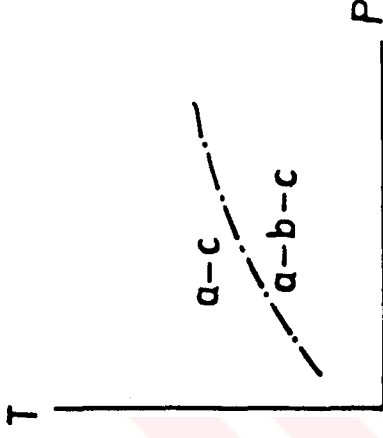
A , B , C çizgisi altında iki 13 eğrisi arasındaki bölge , birinci ve üçüncü fazlara ayrışmayı bölgesidir. ABC çizgisinin yukarısındaki iki 12 eğrisi ve iki 23 eğrisi sırasıyla , birinci ve ikinci fazlara ayrışmayı , ikinci ve üçüncü fazlara ayrışmayı gösterir. II bölgesi , tamamen ABC 'nin yukarısında ( veya tamamen ABC 'nin altında ) uzanmalıdır. 12 , 13 ve 23 eğrileri genelde , A , B ve C noktalarında düzgün olarak birleşmezler ve belli açılar altında kesişirler. 12 , 13 ve 23 eğrilerinin yerlerinin , Şekil-IV.4 deki gibi olması elbette şart değildir. Ancak 12 , 13 ve 23 eğrileri , genel olarak Şekil-IV.4 deki gibi , ABC doğrusunun zıt tarafına doğru uzanmalıdır.

Eğer , denge yüzeyindeki bu dört çizgiden (kritik çizgi , eşit konsantrasyon çizgisi , üç-faz çizgisi ve saf madde çizgisi) herhangi birisi P-T düzlemine projekte edilirse , projeksiyon bu düzlemi iki parçaya böler. Bir kritik çizgi için , parçalardan birinin üzerine düşürülen noktalar , iki farklı faza ve bu fazlara ayrışmaya tekabül eder. P-T düzleminin diğer parçası , homojen durumları temsil noktalarının projeksiyonunu ihtiva eder. Şekil-IV.5 'deki nokta nokta çizgi , bir kritik çizginin P-T düzlemindeki projeksiyonunu gösterir. a ve b harfleri iki fazı temsil eder. a-b sembolü , düzlemin bu kısmının iki fazın projeksiyonunu ihtiva ettiğini ve bu iki fazın mevcut dengedeki durumlarını ifade eder. ab sembolü , tek fazı gösterir ki bu faz kritik noktalar yukarısında birleşen a ve b fazlarıdır.

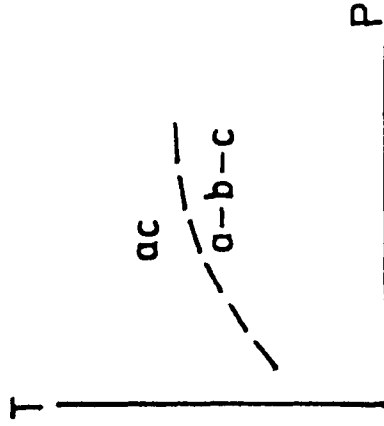




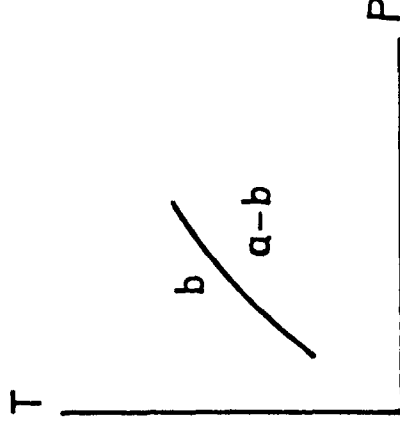
Şekil-IV.5 : Bir kritik çizginin projeksiyonu.



Şekil-IV.6 : Üç faz çizgisinin projeksiyonu.



Şekil-IV.7 : Esit konsantrasyon çizgisinin projeksiyonu.

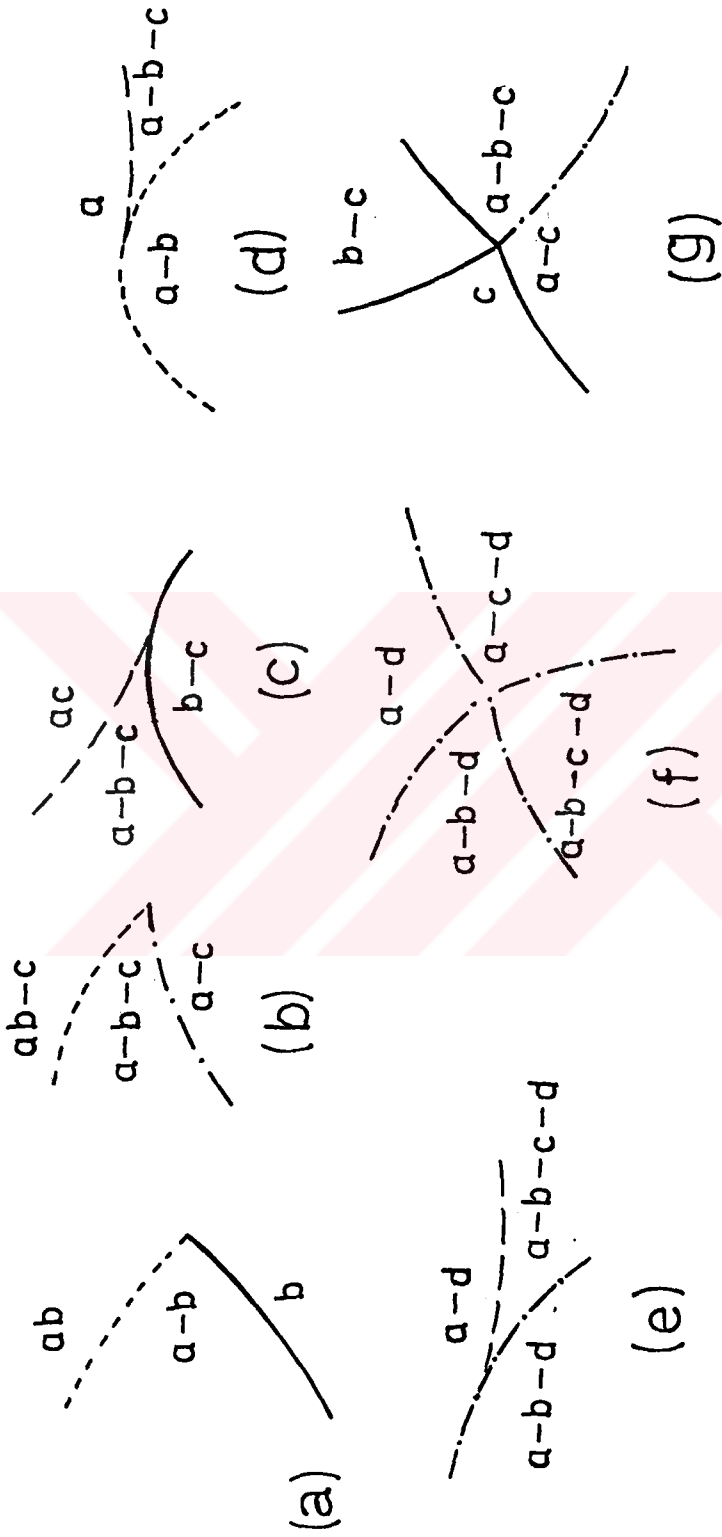


Şekil-IV.8 : Saf madde çizgisinin projeksiyonu.

Benzer tarzda , Şekil-IV.6 da görüldüğü gibi , Üç faz çizgisi (üçlü nokta çizgisi) de P-T düzlemini iki parçaya böler. a-b-c sembolü , bu bölgenin a,b,c fazlarının durumlarını gösteren ve de a ve b veya b ve c fazlarına ayrışmanın olduğu durumları gösteren noktaların projeksiyonundan müteşekkil olduğunu ifade eder. Şekil-IV.7 , eşit konsantrasyon noktalarının çizgisi için benzer bir projeksiyonu ve Şekil-IV.8 , saf madde (yani  $x=0$  veya  $x=1$ ) için bir faz denge çizgisini gösterir. Şekil-IV.8 deki b harfi , düzlemin bu kısmının sadece b fazının durumlarına tekabül eden noktaların projeksiyonundan müteşekkil olduğunu ifade eder. a-b , a-b-c sembollerindeki harflerin dizilişinde ; b harfi , göstermiş olduğu fazın konsantrasyonun a 'ninkinden daha büyük olduğu ve c 'nin ise b 'nin konsantrasyonundan daha büyük olduğu kastedilmektedir.

#### IV.1.2. Kritik Çizgi , Eşit Konsantrasyon Çizgisi , Üç-Faz Çizgisi ve Saf Madde Çizgisinin Kesişmeleri

Bir önceki kesimde tartışılan dört çizgi türü (kritik çizgi , Üç-faz çizgisi , eşit konsantrasyon çizgisi ve saf madde çizgisi ) hep aynı yüzeyde , yani denge yüzeyinde uzanırlar. Bu nedenle , bunlar genellikle kesişirler. Böyle çizgilerin kesişim noktalarının bazı özellikleri aşağıdaki gibidir. Bunlar , denge eğrilerinin hemen hemen genel özelliklerindedir. Diyagramlar , P-T düzleminde kesişen çizgilerin projeksiyonu olarak görülecek ; bunların biçimi , keyfi olarak seçildi. Heryerde , nokta nokta çizgi , kritik çizgiyi; sürekli çizgi , saf-maddenin faz denge çizgisini; kesikli çizgi , eşit konsantrasyon çizgisini ve nokta nokta tire çizgi ise Üç faz çizgisini gösterir. Şekil-IV.9 'daki harfler , Şekil-IV.5 ,... , 8 'de kullanılanlarla aynı manaya sahiptirler.



Şekil-IV.9 : Değişik türdeki çizgilerin birbirleriyle kesişmeleri.

Bir saf madde çizgisi ve bir kritik çizginin kesişim noktasında heriki çizgi de son bulur ( Şekil-IV.9a ) ve bir kritik çizgi ile üç faz çizgisi için de ( Şekil-IV.9b) durum aynıdır. Bir eşit konsantrasyon çizgisi ile bir saf-madde çizgisi kesiştiklerinde sadece eşit konsantrasyon çizgisi son bulur ( Şekil-IV.9c ), iki eğri kesişim noktasında birbiriyle bitişir. Eşit konsantrasyon çizgisi bir kritik çizgi ile (Şekil-IV.9d ) veya bir üç-faz çizgisiyle ( Şekil-IV.9e) buluştukları zaman da aynıısı meydana gelir. Herbir durumda , eşit konsantrasyon çizgisi kesişim noktasında son bulur , bu noktada iki eğri bitişir.

Üç-faz çizgilerinin kesişim noktası (Şekil-IV.9f) bir dört-lü noktadadır (quadropol nokta) , yani dört fazın dengede olduğu yerdeki noktadır. Bu dört tane üç-faz çizgisi dörtlü noktada buluşur.

Son olarak , bir üç-faz çizgisi ile bir saf-madde çizgisinin kesiştiği yerdeki nokta ( Şekil-IV.9g ) , tüm üç saf-madde çizgileri ve üç-faz çizgisi arasındaki kesişim noktası da olmalıdır.

#### IV.1.3. Gazlar ve Sıvılar

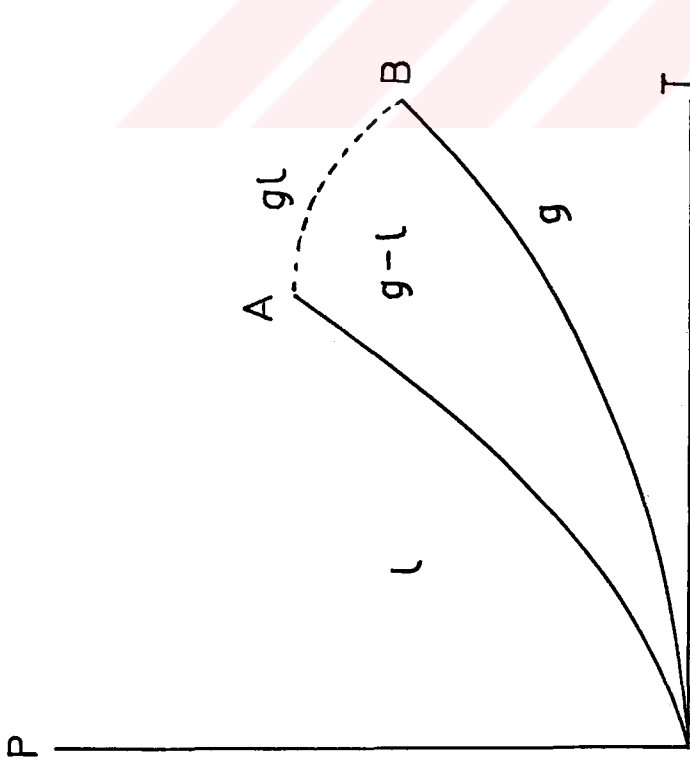
Bu kesimde , iki bileşenden müteşekkil sıvı ve gaz faz dengeleri biraz daha detaylıca ele alınacaktır.

Sıcaklık yeterince yüksek olduğu zaman ( $T$  sıcaklığı , moleküllerin ortalama etkileşme enerjileriyle kıyaslandığında büyük) tüm maddeler her oranda karışırlar. Diğer taraftan , böyle sıcaklıklarda madde bir gaz olduğu için , tüm maddelerin karıştırılabilirlik yönünden bir sınırsızlığa sahip olduğu söylenebilir.

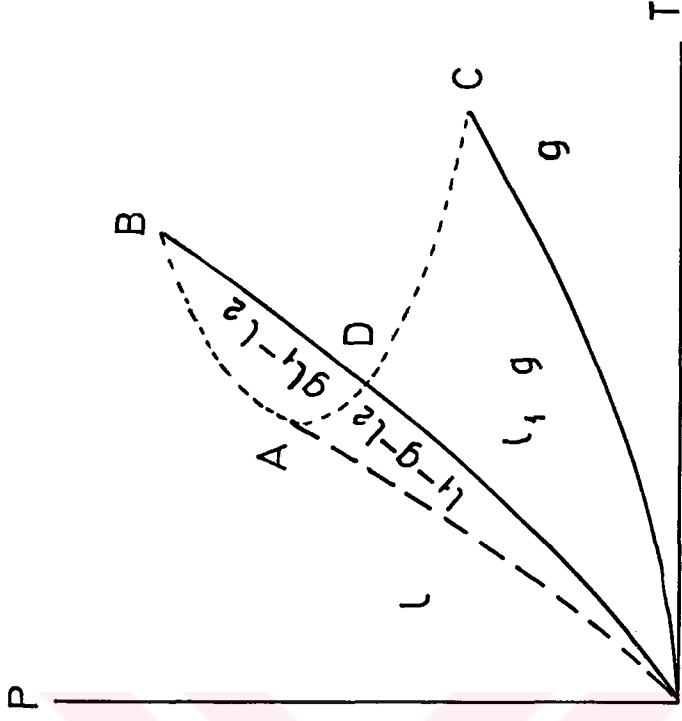
Sıvı halde bazı maddeler herhangi bir oranda , diğ erleri ancak belirli oranlarda (sıvıların karıştırılabilirlik sınırı) karışırlar.

İlk bahsedilen durumda , iki bileş en her iki fazda herhangi bir oranda karış tığı zaman , faz diyagramı üçlü nokta ihtiva etmez. Zira sistem , ikiden çok fazdan , müteş ekkil olamaz (fazlardan biri tüm sıvı durumlar ve diğ eri gaz durumlarıdır ). Denge yüzeydeki singüler çizgilerin (yani kritik çizgi , eş it konsantrasyon çizgisi , üç-faz çizgisi , ve saf madde çizgisinin ) P-T düzlemindeki projeksiyonu dikkate alınsın. Saf maddeler için ( yani her iki fazda da  $x = 0$  ve  $x = 1$  konsantrasyonları için ) faz dengesinin iki çizgisi vardır. Bu çizgilerden biri P-T düzleminde kendisidir ve diğ eri buna paralel olan bir düzlemedir , öyle ki bunun projeksiyonu kendi çizgisi gibi aynı forma sahip olur. Bu çizgilerden herbiri , saf maddeye teka-bül eden fazların kritik noktası olan noktada son bulur. Bir kritik çizgi bu noktalarda baş lar ve biter (bir önceki kesimde bahsedildiğ i üzere , bir kritik çizgi ve bir safmadde çizgisinin kesiş im noktasında her ikisi birden son bulur). Böylece , değ iş ik çizgilerin P-T düzlemindeki projeksiyonu Ş ekil-IV.10 da görülen forma sahiptirler ; notasyon Kesim-IV.1.1 ve Kesim-IV.1.2 deki gibidir. l ve g harfleri söz konusu kesimlerdeki a,b,c, ile benzer anlamdadırlar: g gazları , l sıvıları gösterir. g ve l bölgeleri sırasıyla gaz durumlarının ve sıvı durumlarının projeksiyonunu içerir ; g-l bölgesi bunları ve de gaz ve sıvıya ayrış manın meydana geldiğ i yerdeki durumları da ihtiva eder. Kritik çizginin yukarısında gaz ve sıvı arasında bir fark yoktur.

Eğ er eş it konsantrasyon çizgisi de varsa , P-T düzlemindeki projeksiyon Ş ekil-IV.11 de görüldüğ ü gibidir. Eş it konsantrasyon çizgisinin projeksiyonu ya orijinden B ye kadar olan çizgi yukarısında ( Ş ekil-IV.11 de olduğ u gibi ki bu ,



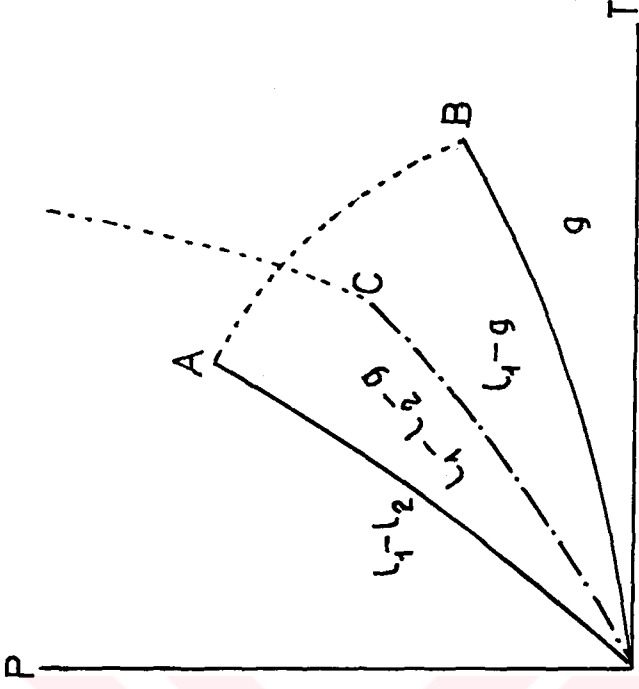
Şekil-IV.10 : İki bileşen heriki fazda herhangibir oranda karıştığı zaman faz diyagramı üçlü nokta içermez. Çünkü sistem ikiden çok fazdan meydana gelemez.



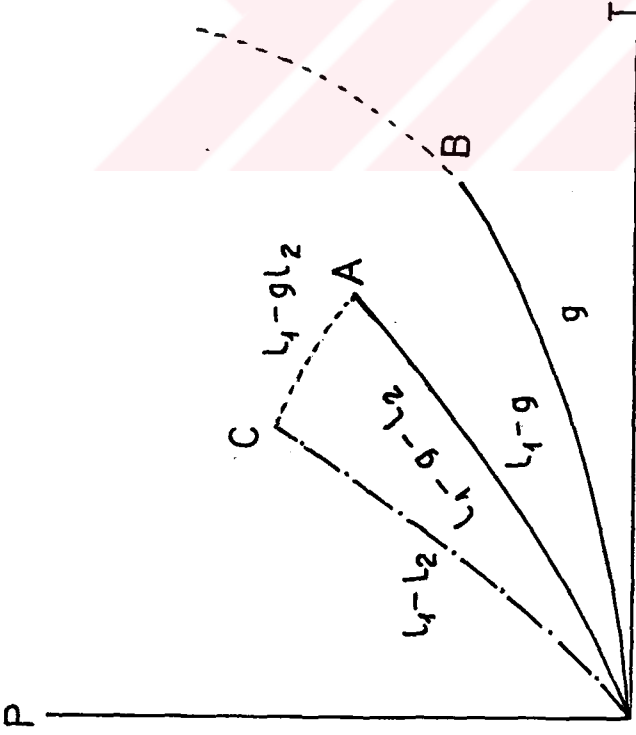
Şekil-IV.11 : İki bileşen heriki fazda herhangibir oranda karıştığında eşit konsantrasyon çizgisinin de bulunması sonucu oluşan projeksiyon ( bu şekil pozitif azeotropiyi gösterir).

pozitif azeotropiyi gösterir ) yada OC ' nin altında uzanır ( bu durumda ise negatif azeotropi var demektir ).  
Şekil-IV.11 'de sadece A ,B ,C noktaları çizgilerin kesişim noktalarıdır , D noktası , kritik çizgi ile saf-madde çizgisiningerçek kesişimi değidir ; bu kesişim sadece projeksiyondadır.  $l_1$  ve  $l_2$  harfleri , diyagramda , farklı konsantrasyonu sıvı fazları gösterir. Eşit konsantrasyon çizgisinin yukarısında tek sıvı faz vardır.

Eğer iki bileşen sıvı durumda , sınırlı karıştırılabilirliğe sahipse , P-T düzlemindeki projeksiyonda bir kritik çizgi ile kesiştiği noktada son bulan üç-faz çizgisi vardır. Şekil-IV.12 ve Şekil-IV.13 , bu durumda meydana gelebilen oldukça farklı iki (P-T) projeksiyon tipini göstermektedirler. Bunların farkı , üç-faz çizgisinin projeksiyonu Şekil-IV.12 'de saf-madde çizgilerinin herikisinin de yukarısında uzanırken , Şekil-IV.13 'de onların arasında uzanmasıdır ; üç-faz çizgisi , saf-madde çizgilerinin herikisinin de altında yer alamaz zira , gaz durumunda iki bileşen herhangi bir oranda karışır. Heriki durumda da iki kritik çizgi vardır ; biri yüksek basınçlara doğru ilerler.



Şekil-IV.13 : Eğer iki bileşen sıvı durumunda sınırlı karıştırılabilirliğe sahipse sistemin muhtemel bir prejeksiyonu.



Şekil-IV.12 : Eğer iki bileşen sıvı durumunda sınırlı karıştırılabilirliğe sahipse sistemin muhtemel bir prejeksiyonu.

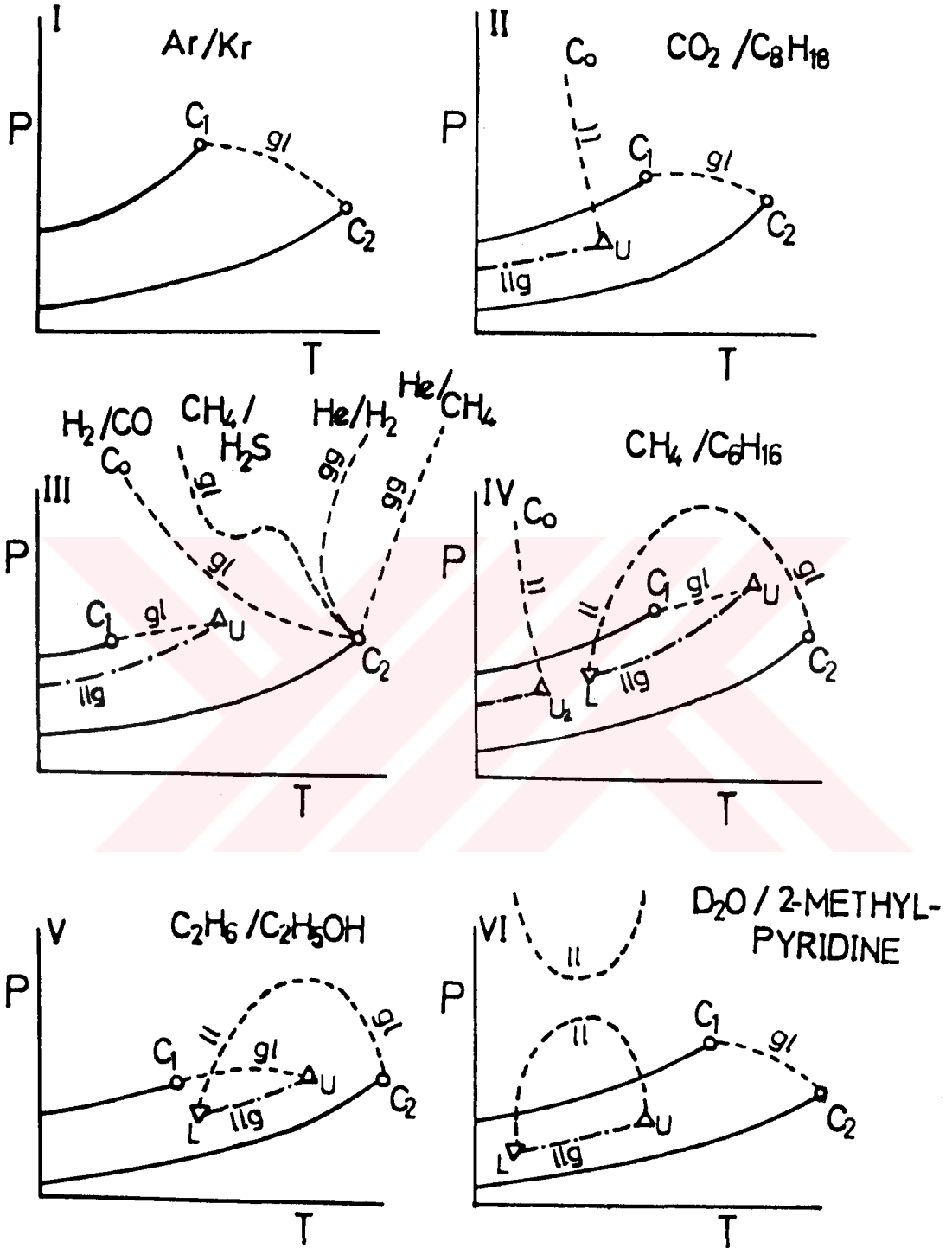


Şimdi ise , ikili gaz-sıvı sistemlerin faz diyagramlarının daha sistematik bir sınıflandırılmasını ele alalım.

İkili gaz-sıvı sistemlerin faz diyagramlarının sınıflandırılması hakkında bir standartlık olmamakla birlikte[23] , Scott ve van Konynenburg tarafından bu hususta yapılan sınıflandırma[24] yaygın olarak kullanılır. Bu sınıflandırmanın esası ise , sistemdeki mevcut kritik çizgilerin sayısına ve topolojisine göre yapılmıştır[25,26].

Tabiatıyla , iki bileşenli bir sistemin kritik çizgisi , saf çözücünün T kritik sıcaklığı ve P kritik basıncından ( $P_{C_1}$ ,  $T_{C_1}$ ) başlayıp saf çözülmüşün kritik T sıcaklığı ve P basıncında ( $P_{C_2}$ ,  $T_{C_2}$ ) son bulur. Faz diyagramlarında , bu noktalar doğrudan doğruya bağlanmayıp muhtelif şekillerde bağlanırlar. İşte bu muhtemel bağlanma durumlarına göre faz diyagramları altı grupta toplanabilir[23,24,25]. Bu altı diyagram tipi ref.[24] 'de detaylıca ele alınmaktadır. Dolayısıyla burada fazla teferruata girilmeyecektir. Şimdi , üç durumlu ikili gaz-sıvı örgü modelleri çerçevesinde bu altı diyagramı kısaca ele alalım. Bu diyagramlar şematik olarak Şekil-IV.14 'te görülmektedirler.

Şekil-IV.14 'de  $C_1$  , bileşen 1 'in kritik noktasını ;  $C_2$  , bileşen 2 'nin kritik noktasını ;  $C_0$  , boşluklardan arınmış yalnızca bileşen 1 ve bileşen 2 'den oluşan karışımın kritik noktasını temsil eder. Ayrıca , g ve l harfleri sırasıyla gaz ve sıvı durumları ; U ve L harfleri de sırasıyla , yüksek kritik son-noktayı ve düşük kritik son-noktayı göstermektedir. Şimdi bu diyagramları kısaca inceleyelim.



Şekil-IV.14 : Scott ve van Konynenburg 'a göre başlıca altı tip faz diyagramlarının sematik gösterimi. Şekildeki semboller ; o :saf bileşenlerin kritik noktası ;  $\Delta$  : yüksek kritik son nokta ;  $\nabla$ :düşük kritik son noktadır. Ayrıca , -.-.- çizgisi , üç-faz çizgisini ; - - - - kritik çizgiyi ; l ve g harfleri sırasıyla , sıvı ve gaz durumlarını gösterir.

I :  $C_1$  ve  $C_2$  noktalarını doğrudan doğruya birleştiren bir kritik çizgi vardır.

II : Kritik çizgilerden biri  $C_1$  ve  $C_2$  'yi birbirine bağlarken diğer kritik çizgi  $C_0$  'dan bir kritik son-noktaya doğru gider.

III : Kritik çizgilerden biri  $C_1$  'den bir yüksek kritik son-noktaya doğru giderken diğeri  $C_2$  'den  $C_0$  'a gitmekte , yani ,  $C_1$  ve  $C_2$  birleşmemektedir.

IV : Bir kritik çizgi  $C_1$  'den bir yüksek kritik son-noktaya giderken  $C_2$  'den gelen ikinci bir kritik çizgi düşük bir kritik son-noktaya gelir. Üçüncü bir kritik çizgi ise  $C_0$  'dan yüksek bir kritik son-noktaya gider.

Burada , uç-faz ( veya sıvı-sıvı-gaz = llg ) çizgisinin topolojisinden hareket ederek iki önemli alt sınıf dikkate alınabilir :

IV (standart tip) alt sınıfıdır ki , bu sınıfta ,  $C_1$  ve  $C_2$  den gelen kritik çizginin son-noktası llg eğrisi ile bitişir.

IV\* alt sınıfında ise  $C_2$  ve  $C_0$  'dan gelen kritik çizgilerin son-noktası llg eğrisi ile kaynaşır.

V :  $C_1$  'den gelen kritik çizgi yüksek bir kritik son-noktaya ;  $C_2$  'den gelen kritik çizgi ise düşük bir kritik son-noktaya gelir.

VI : Kritik çizgilerden biri buhar-sıvı dengeleri içindir (  $C_1$  ve  $C_2$  'yi birbirine bağlar ) , diğer bir kritik çizgi düşük bir kritik son-noktadan yüksek bir kritik son-noktaya gider ve bazen üçüncü bir kritik çizgi yüksek basınçlara doğru uzanır.

Buraya kadar kritik çizgiler ve diğerleri hakkında çok genel bilgiler verildi. Nitekim hiçbir matematiksel hesaplama da gidilmedi. Şimdi ise önce , Üç-durumlu ikili gaz-sıvı sistemler için kritik çizgilerin matematiksel ifadeleri ve sonra da söz konusu sistemler için önemli modeller olan Gaz-Sıvı Örgü Modeli , van der Waals Modeli ve Tompa Modeli için ayrı ayrı kritik çizgiler ele alınacaktır. Kritik çizgilerin gösteriminde  $x_1 - x_2$  düzlemi ve P-T düzlemi kullanılacaktır. Üç-durumlu ikili gaz-sıvı sistemler için kritik çizgiler ve bunların hesaplamaları , ileride bahsedileceği üzere , çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmıştır[8,16,17]. Ancak , Örgü-Gaz Modeli için etkileşme enerjisi parametrelerinin permütasyonunun kritik çizgilere etkisi incelendiği halde Tompa Modeli için incelenmemiştir. Bu tezde Tompa Modeli için de etkileşme enerjisi parametrelerinin permütasyonunun kritik çizgilere etkisi incelenecektir.

#### IV.2. GENELLEŞTİRİLMİŞ ÜÇ-DURUMLU İKİLİ GAZ-SIVI ÖRGÜ MODELİ İÇİN KRİTİK ÇİZGİLER

Bölüm-III te belirtildiği üzere , Üç-durumlu bir sistem için durum denklemi ,

$$\frac{dF}{dx_i} = \left( \frac{\partial F}{\partial x_i} \right)_{x_0} - \left( \frac{\partial F}{\partial x_0} \right) = 0 \quad (i=1,2) \quad (III.3)$$

şartından bulunmaktaydı. Yarı-kararlı ve kararsız durumlar arasındaki sınır çizgisi olan spinodal eğri ikinci türevlerin Hessian matrisini hesaplama temeline dayanmakta idi ve Krinsky ve Mukamel[18] 'in gösterimiyle ,

$$H = \alpha_0 \alpha_1 + \alpha_0 \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2 \quad , \quad (III.7)$$

$$\alpha_i = - [u_i - Ts_i(x_i)]$$

olarak belirtilmişti ki burada  $u_i$  ve  $s_i$  , enerji ve entropinin ikinci türevleridir.

Üçüncü türev ise ,

$$\sum_{i=0}^2 \frac{T s_i'(x_i)}{[u_i - T s_i(x_i)]^3} = 0 \quad (IV.2)$$

ile[16] verilir , burada  $s'$  ,  $s$  'nin birinci türevine (yani entropinin üçüncü türevine ) tekabül eder. Bir sonraki dereceden türev ise ,

$$\sum_{i=0}^2 \frac{\{ T s_i''(u_i - T s_i) + 3(T s_i')^2 \}}{[u_i - T s_i(x_i)]^5} = 0 \quad (IV.3)$$

ifadesini verir ki buradaki  $s''$  ,  $s$  'nin ikinci türevini gösterir. (III.7) ve (III.2) denklemleri , geniş anlamda yani , bu hattın noktalarının kararlı ,yarı-kararlı veya kararsız olup olmadığına bakmaksızın kritik çizgilerin tayini için kullanılır[16]. (III.7) , (IV.2) ve (IV.3) denklemleri kararsızlık başlangıcını tayin eder. Beşinci dereceden türev ise ,

$$\sum_{i=0}^2 \{ T s_i''' \alpha_i^2 - 10(T s_i')(T s_i'') \alpha_i + 15(T s_i')^3 \} \alpha_i^{-7} = 0 \quad (IV.4)$$

ile verilir , buradaki  $s'''$  ,  $s$  'nin üçüncü türevidir. Denklem (III.7) , (IV.2) , (IV.3) ve (IV.4) üçlü kritik noktayı tayin ederler[16,27 28].

Kritik çizgi için Schouten ve arkadaşları[8] ,  $F_{x_1} = \left( \frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2}$  olmak üzere ,

$$F_{x_1 x_1} F_{x_2 x_2} - F_{x_1 x_2}^2 = 0 \quad (IV.5)$$

ve

$$F_{x_1 x_1 x_1} \left( \frac{F_{x_1 x_2}}{F_{x_1 x_1}} \right)^3 - 3F_{x_1 x_1 x_2} \left( \frac{F_{x_1 x_2}}{F_{x_1 x_1}} \right)^2 - 3F_{x_1 x_2 x_2} \left( \frac{F_{x_1 x_2}}{F_{x_1 x_1}} \right) - F_{x_2 x_2 x_2} = 0 \quad (IV.6)$$

denklemlerini kullanmışlardır. Nitekim , Bölüm-III 'te belirtildiği üzere (IV.5) denklemi (III.7) denklemi ile özdeş idi ve spinodal eğriyi vermektedir.

Denklem(III.7) ve (IV.2) ile tayin edilen kritik çizgi , eğer tanjant çift değerli ise bir kesişim noktasına(crossing point) sahiptir[16]. Bu ise  $x_1$  ve  $x_2$  'ye göre türevlerin herikisinin de sıfır olmasıdır. Bu kriter , kesişim noktalarını bulmakta kullanılır.

Referans noktaları olarak , kritik çizgilerin  $x_1$  ve  $x_2$  eksenleri ile kesişimlerini kullanmak elverişlidir. Böyle üç nokta vardır :  $C_1 = x_1 (x_2 = 0)$  noktası , saf bileşen 1 ' in kritik yoğunluğu ;  $C_2 = x_2 (x_1 = 0)$  noktası , saf bileşen 2 ' nin kritik yoğunluğu ; ve de  $x_1 (x_0 = 0)$  ve  $x_2 (x_0 = 0)$  koordinatlı  $C_0$  noktasıdır. Bu noktada örgü tamamen bileşen 1 ve bileşen 2 moleküllerince doldurulmuştur. Bu noktaların komünunun enerji parametrelerinden bağımsız olması "ayrılabilir" modelin ilginç bir özelliğidir. Yani bu noktalar , sadece entropi ifadeleri kullanılarak tayin edilirler. Bu noktaları tayin etmek için (III.7) ve (IV.2) denklemleri aşağıdaki gibi yeniden yazılabilir[16] :

$$\sum_{i=0}^2 \frac{s_i^{-1}}{(T - u_i s_i^{-1})} = 0 \quad (III.7a)$$

$$\sum_{i=0}^2 \frac{T s_i' s_i^{-3}}{(T - u_i s_i^{-1})^3} = 0 \quad (IV.2a)$$

dır ve burada  $s_i^{-1}$  , entropinin ikinci tüfevinin tersidir.  $C_1$  kesişim noktalarının herbiri uygun  $s_i^{-1} = 0$  şartı ile tayin edilirler. Netice olarak , (III.7a) ve (IV.2a) denk-

lemleri arasında , heriki türevin de birbirine eşit olması gerektiği gibi basit bir sonucu vardır , yani ,

$$s_j = s_i \quad (IV.7)$$

dır ki burada i ve j indisleri sıfırın haricindeki iki koordinatı gösterir. Değişik modeller için sonuçlar Tablo-IV.1 de verilmektedir.

	Örgü-Gaz	Tompa	van der Waals
$C_1$	1 / 2	1 / 1 + $\sqrt{N}$	1 / 3
$C_2$	1 / 2	1 / 1 + $\sqrt{N}$	1 / 3
$C_0$	1 / 2	1 / 1 + $\sqrt{N}$	1 / 2

Tablo-IV.1 : Herbir model için  $C_i$  değerleri.

Hesaplamalarda denklem(III.7) ,

$$AT^2 - BT + C = 0 \quad (IV.8)$$

denkleminin çözümü olan  $T(x_1, x_2)$  spinodal sıcaklığını elde etmek için değerlendirilmelidir. Denklem (IV.8) deki katsayılar ,

$$A = x_1 + Nx_2 + \frac{x_0^2}{x_0 + \sigma} \quad (IV.9)$$

$$B = u_1x_1 \left( \frac{x_0^2}{x_0 + \sigma} + Nx_2 \right) + u_2Nx_2 \left( \frac{x_0^2}{x_0 + \sigma} + x_1 \right) + u_0 \frac{x_0^2}{x_0 + \sigma} (x_1 + Nx_2) \quad (IV.10)$$

ve

$$C = (u_0u_1 + u_0u_2 + u_1u_2) \frac{Nx_0^3 x_2 x_2}{x_0 + \sigma} \quad (IV.11)$$

dır[16]. Eğer  $N=1$  ve  $\sigma=0$  (basit örgü modeli) ise katsayılar

$$A = 1$$

$$B = u_1x_1(1-x_1) + u_2x_2(1-x_2) + u_0x_0(1-x_0)$$

ve

$$C = (4w_1w_2 - w_{12}^2) x_0 x_1 x_2 \quad (IV.12)$$

olur.

Bu aşamadan sonra her bir model için kritik çizgiler üzerinde durulacaktır. Kritik çizgiler yardımıyla karışımların kritik davranışlarını anlamak yaygın bir çalışmadır. Schouten , Ten Seldam ve Trappeniers 'in[8] , Meijer ve Napiorkowski 'nin[17] , Meijer , Keskin ve Pegg 'in[16] yaptıkları çalışmalar bunlardandır. Özellikle , Meijer , Keskin ve Pegg 'in yaptığı çalışma bu tezin konusu ile paralel olmakla beraber , diyagramlar olarak sadece  $x_1 - x_2$  düzlemleri kullanılmıştır. Meijer ve Napiorkowski[17] , diyagram olarak  $x_1 - x_2$  düzlemini seçerek enerji parametreleri permütasyonunun kritik çizgilere etkisini inceledikleri halde Tompa Modeli için yapmamışlardır. Bu tezde ise , kay.[17] 'deki çalışmaya ilaveten Tompa Modeli için enerji parametreleri permütasyonunun kritik çizgilere etkisi incelenecek ve gerek permüte gerekse permüte olmayan durum için kritik çizgiler, hem  $x_1 - x_2$  düzleminde hem de P-T düzleminde gösterilecektir. Örgü-Gaz ve van der Waals Modeli için kritik çizgiler , kapsamlı olarak , kay.[8,16,17,23,25] 'de ele alınmaktadır.

#### IV.2.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli İçin Kritik Çizgiler

Saf örgü-gaz için simetrik durumun ( $w_1 = w_2 = w_5$ ) kritik çizgileri Meijer ve Napiorkowski[17] ve de Meijer , Keskin ve Pegg[16] tarafından yapılmış idi. Kay[16] 'da , daha küçük değerlerde kritik çizgi kararsız hale geçtiğinden  $w_0/w_5$  değerleri 8 ve 5/3 arasında seçilmiştir.



Kritik çizgileri çizerken bilinen noktalardan başlamak avantajlıdır. Örgü-Gaz durumu için bu noktalar  $C_1$ , yani  $x_1=1/2$ ,  $x_2=0$ ;  $C_2$ , yani  $x_1=0$ ,  $x_2=1/2$  dir. Bu noktalar saf bileşen 1 ve saf bileşen 2 için kritik değerlere tekabül eder. Sıkışmış örgü-gaz için kritik değer  $C_0$  ise  $x_1=x_2=1/2$  noktasıdır.  $C_u$  ise kritik çizginin kararsız koludur.

$w_1=w_2=2$ ,  $w_0=8$  simetrik durumu için kritik çizgilerin  $x_1-x_2$  düzlemindeki durumu Şekil-IV.15 de olduğu gibidir.  $C_1$  noktasında saf çözücünün gaz-sıvı ayrışması başlar,  $C_2$  noktasında ise saf çözülmüşün gaz-sıvı ayrışması başlar. Kesikli çizgiler, kritik çizginin kararsız kolunu gösterir. Herbir durumdaki eğri kesişen iki koldan oluşur; biri  $C_1$  ve  $C_2$ 'yi birbirine bağlar ve diğeri  $C_0$  noktalarını orijine bağlar ki bu tabiatıyla tam bir doğrudur. bunların kesişimleri,

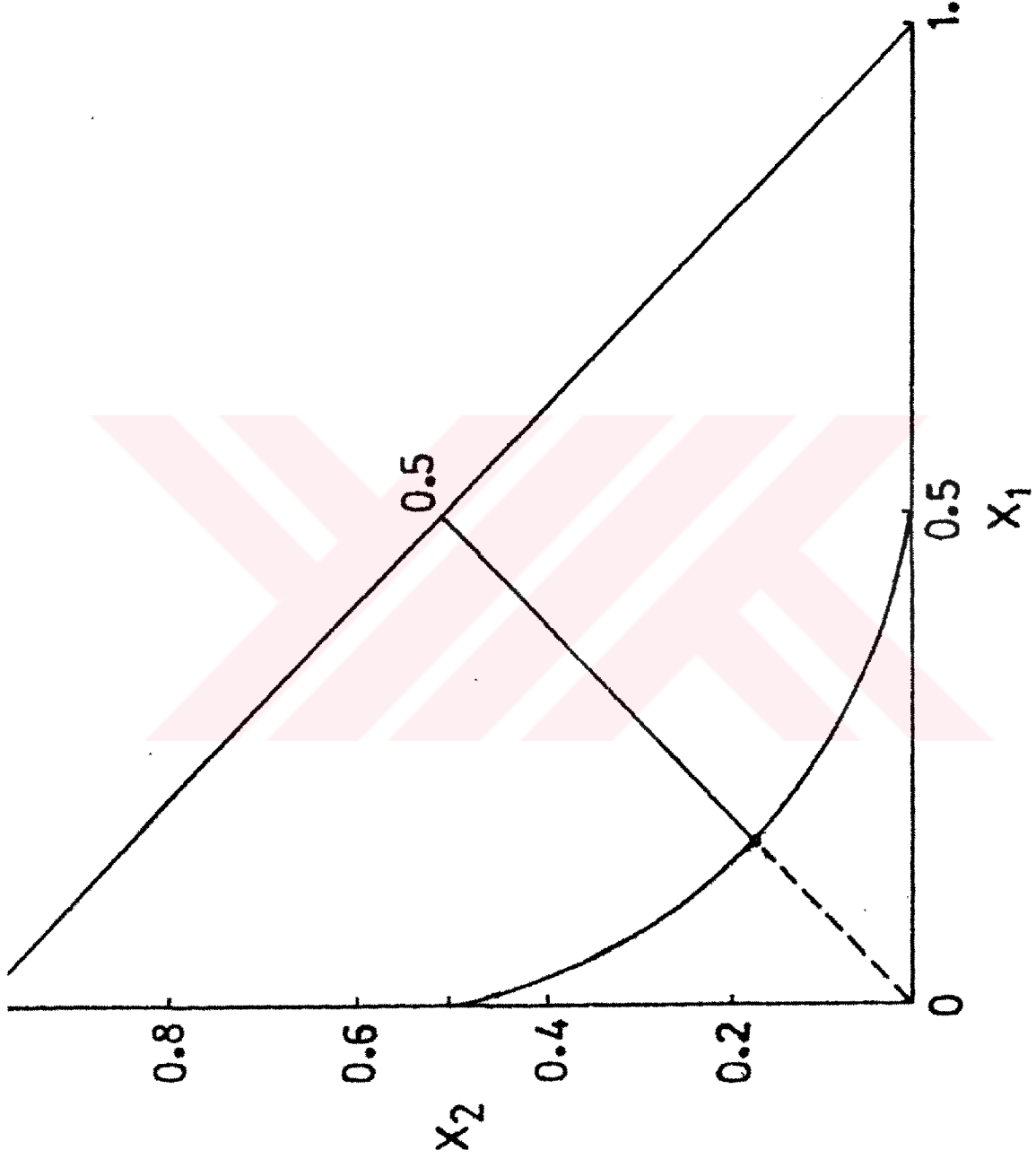
$$x_1 = x_2 = x_t = \frac{1}{2} \frac{8w_s - w_0}{8w_s + w_0} \quad (IV.13)$$

ile verilen üçlü kritik noktadır[16,17]. Şekil-IV.15 'deki durumu anlatan yani, simetrik parametrelili ( $w_1=w_2=2$ ;  $w_0=8$ ) örgü-gaz için kritik çizgilerin P-T düzlemindeki durumu ise Şekil-IV.16 'da görülmektedir. Bu şekile bakıldığında,  $C_t$  üçlü kritik noktasında dört kol;  $C_t-C_0$ ,  $C_t-C_1$ ,  $C_t-C_2$  ve  $C_t-C_u$  ortak bir teğete sahiptirler.  $C_t-C_1$  ve  $C_t-C_2$  kolları kaynaşırlar. Tamamen işgal edilmiş (jamming) örgüyü anlatan  $C_t-C_0$  kolu  $T = 2,50$  'den sonra dikey bir teğete sahiptir.

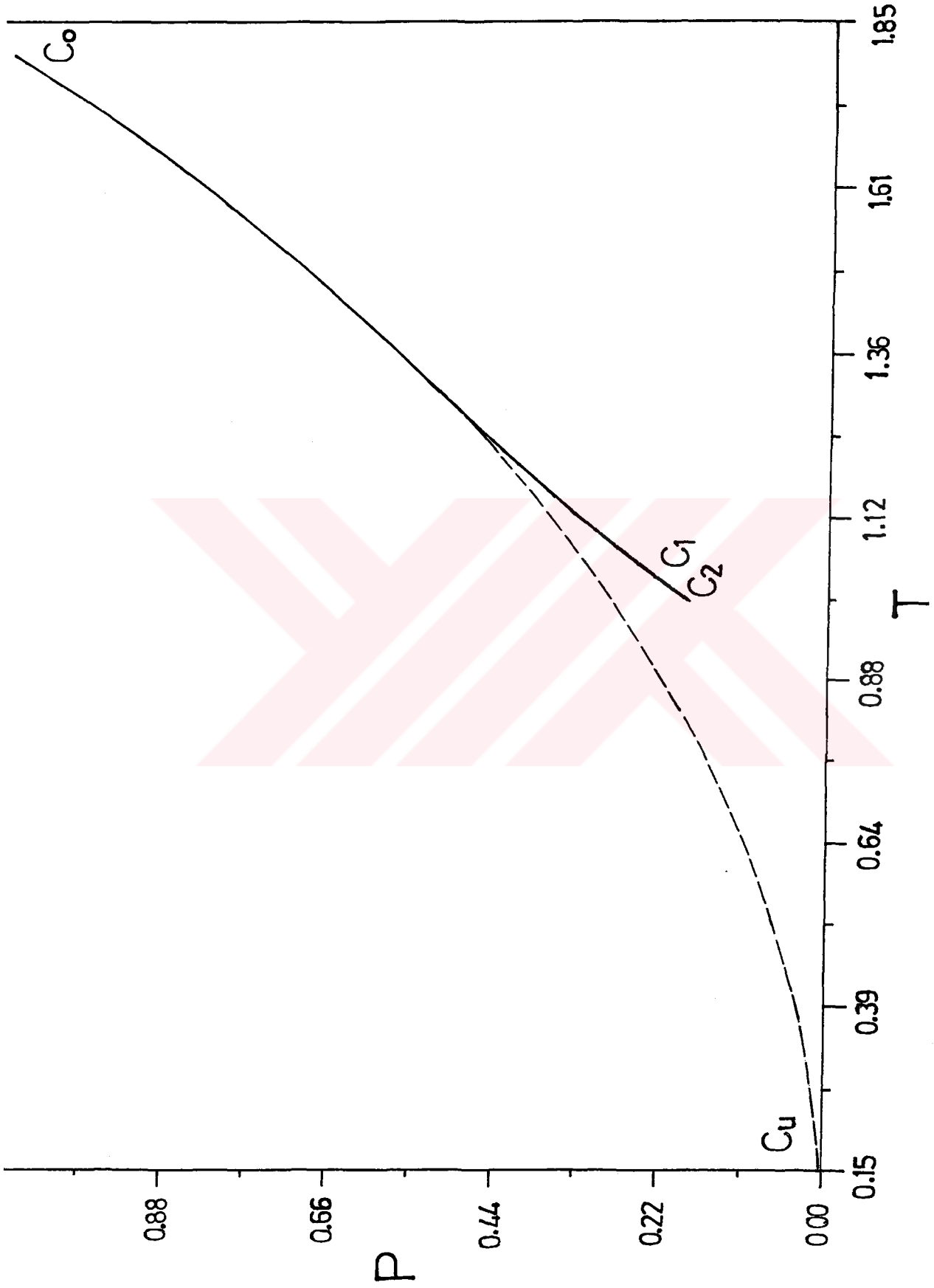
$w_1=w_0=2$ ,  $w_2=8$  almak suretiyle, enerji parametreleri permütasyonunun yani,  $w_2$  ile  $w_0$  parametrelerinin yer değiştirilmesinin kritik çizgilere etkisini inceleyelim. Bu değerlere göre sonuçların  $x_1-x_2$  düzlemindeki durumu

Şekil-IV.17 'de olduğu gibi , P-T düzlemindeki durumu ise Şekil-IV.18 'de görüldüğü gibidir. Şekil-IV.18 'e dikkat edilirse  $C_1$  ve  $C_2$  ,  $T = 1,27$  'de sıcaklık aynı kalırken artan basınçla birbirinden ayrılırlar.  $w_1$  ve  $w_2$  parametrelerinin az farklı değerlerine göre kollar belli bir noktada birleşmeyebilirler. Burada şunu da belirtelim ki simetriden sapmaya göre ,  $C_u$  ile  $C_2$  veya  $C_u$  ile  $C_1$  birleşebilirler. Bu konudaki daha kapsamlı çalışmalar Keskin , Gençaslan ve Meijer tarafından yapılmıştır[29].

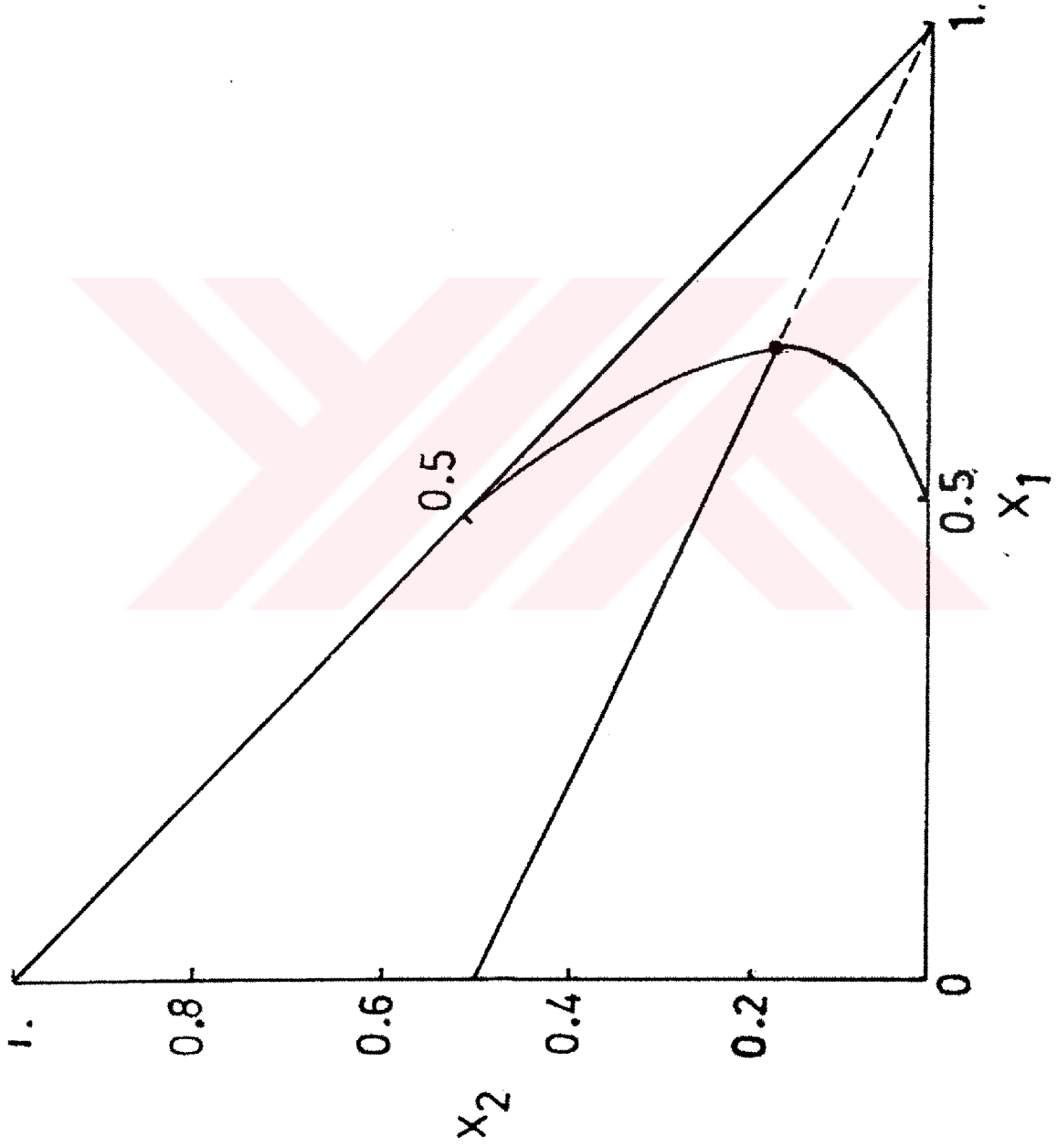




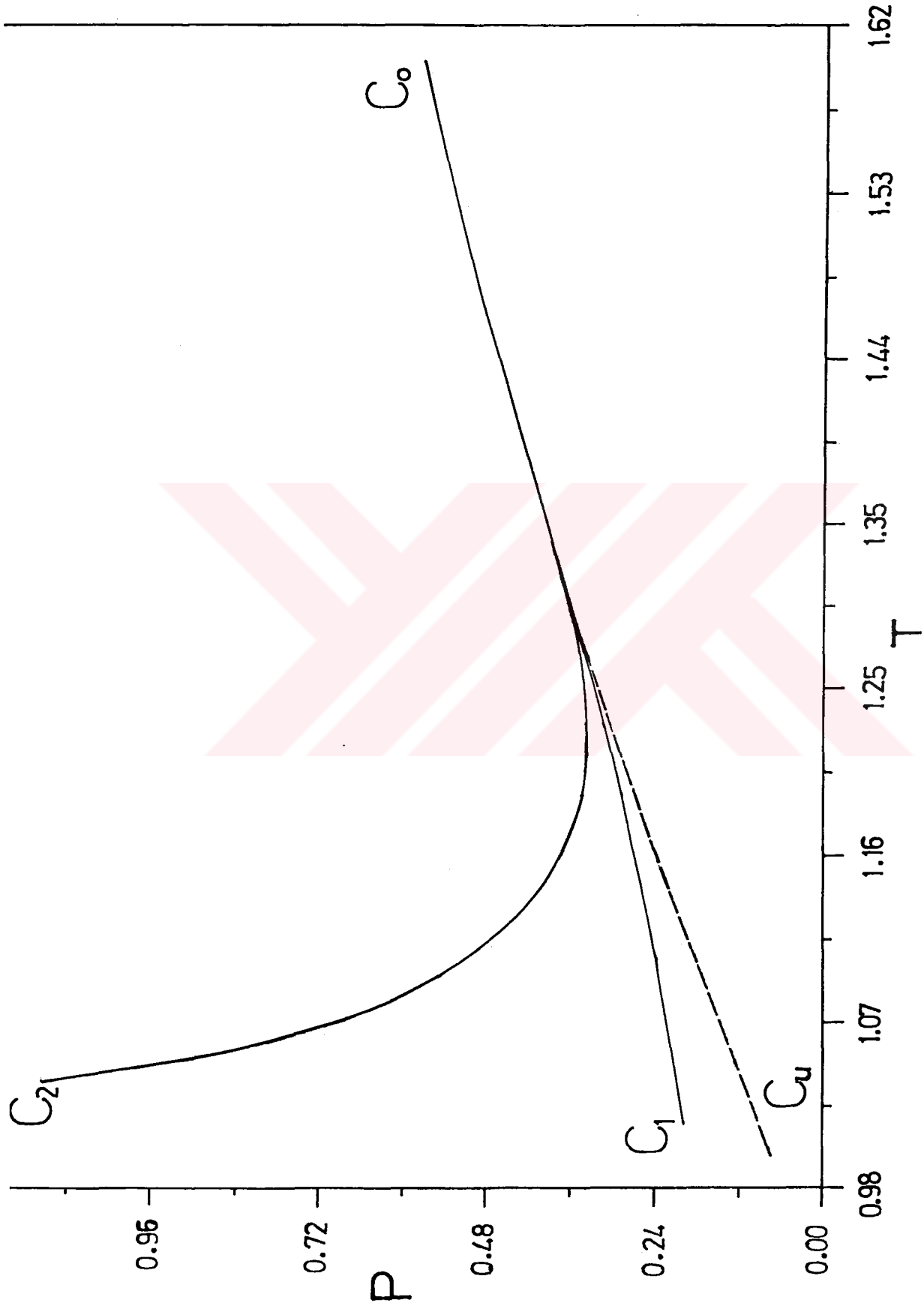
Şekil-IV.15 :  $w_1=w_2=2$  ;  $w_0=8$  simetrik örgü-gaz durumu için kritik çizgilerin  $x_1$ - $x_2$  düzlemindeki hali. Kesikli çizgi , kritik çizginin kararsız durumunu gösterir. Koyu nokta , Üçlü kritik noktadır.



Şekil-IV.16 :  $w_1=w_2=2$  ;  $w_0=8$  simetrik örgü-gaz durumu için kritik çizgilerin P-T düzleminde gösterilişi.



Şekil-IV.17 :  $w_1=2$  ;  $w_2=8$  ;  $w_0=2$  permüte edilmiş durum için kritik çizgilerin  $x_1$ -  $x_2$  düzlemindeki hali.



Şekil-IV.18 : Permüte edilmiş örgü-gaz için yani ,  $w_1=w_0=2$  ;  $w_2=8$  değerleri için kritik çizgilerin P-T düzleminde gösterilişi.

#### IV.2.2. Van der Waals Modeli için Kritik Çizgiler

Spinodal sıcaklık (IV.8) eşitliği ile verilmekteydi.(IV.12) ile verilen C katsayısı , geometrik-ortalama toplam kuralı için sıfırdır[30,31]. Ara model için sıfırdan farklı kök

$$T = \frac{2x_0 [ w_2 x_2 x_0 + w_1 x_1 x_0 + w_0 x_1 x_2 (1 + \sigma x_0) ]}{x_0 - \sigma x_0 + \sigma} \quad (IV.14)$$

ile verilir.  $\sigma=1$  için düzenlemeler yapılırsa ,

$$(x_1 + x_2)T = 2w(\bar{x})x_0^2 + 2w_0 x_1 x_2 \quad ,$$
$$w(\bar{x}) = w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 \quad (IV.15)$$

yazılabilir ki bu , van Laar[30,31] tarafından elde edilen denkleme tekabül eder. (IV.15) spinodal denkleminde kullanılan

$$W = \frac{w(x)}{w_1} = (x_1 + x_2)^2 (1+rc) \quad (IV.16)$$

olarak yazılabilir ki burada  $r = (\sqrt{w_2} - \sqrt{w_1}) / w_1$  ve  $c = x_2 / (x_1 + x_2)$  dir. Meijer , Keskin ve Pegg[16] kritik çizgiyi hesaplamak için ,

$$\alpha_1 = 2w_1(1+rc)(x_1 + x_2) \left\{ \frac{(x_1 + x_2)(1+rc)}{x_1} x_0^2 + r \right\} \quad (IV.17)$$

$$\alpha_2 = 2w_1(1+rc)(x_1 + x_2) \left\{ \frac{(x_1 + x_2)(1+rc)}{x_2} x_0^2 - r \right\}$$

olmak üzere ,

$$\frac{\partial T}{\partial x_1} \alpha_1 + \frac{\partial T}{\partial x_2} \alpha_2 = 0 \quad (IV.18)$$

ifadesini kullandılar ve Euler teoreminin kullanılmasıyla ,

$$\frac{\partial W}{\partial x_1} x_1 + \frac{\partial W}{\partial x_2} x_2 = 2W \quad (IV.19)$$

$$\frac{\partial W}{\partial x_1} - \frac{\partial W}{\partial x_2} = 2(x_1 + x_2)(1+rc) \quad (IV.20)$$

ve (IV.17) nin (IV.18) de yerine yazılıp düzenlenmesiyle geometrik ortalama potansiyel için van der Waals ikili karışımının kritik çizgi denklemi olan

$$r^3 x_1 x_2 (x_1 - x_2) + (1+rc)(x_1 + x_2) x_0^2 \\ \times [3r^2 x_1 x_2 + (x_1 + x_2)^2 (1+rc)^2 x_0 (3x_0 - 2)] = 0 \quad (IV.21)$$

elde edilir.  $w_{12} = 2 \sqrt{w_1 w_2}$  geometrik toplam kuralı için (IV.21) denkleminde kaynaklanan kritik çizginin

$$w_1 = 1 \quad , \quad w_2 = \left[ \frac{(5+2\sqrt{6})}{(3+2\sqrt{2})} \right]^2 \quad (IV.22)$$

etkileşme parametreleri ile sağlanan bir kesişim noktasına (crossing point) sahip olduğu van Laar tarafından bulunmuştur[30]. Bu kesişim noktası ,

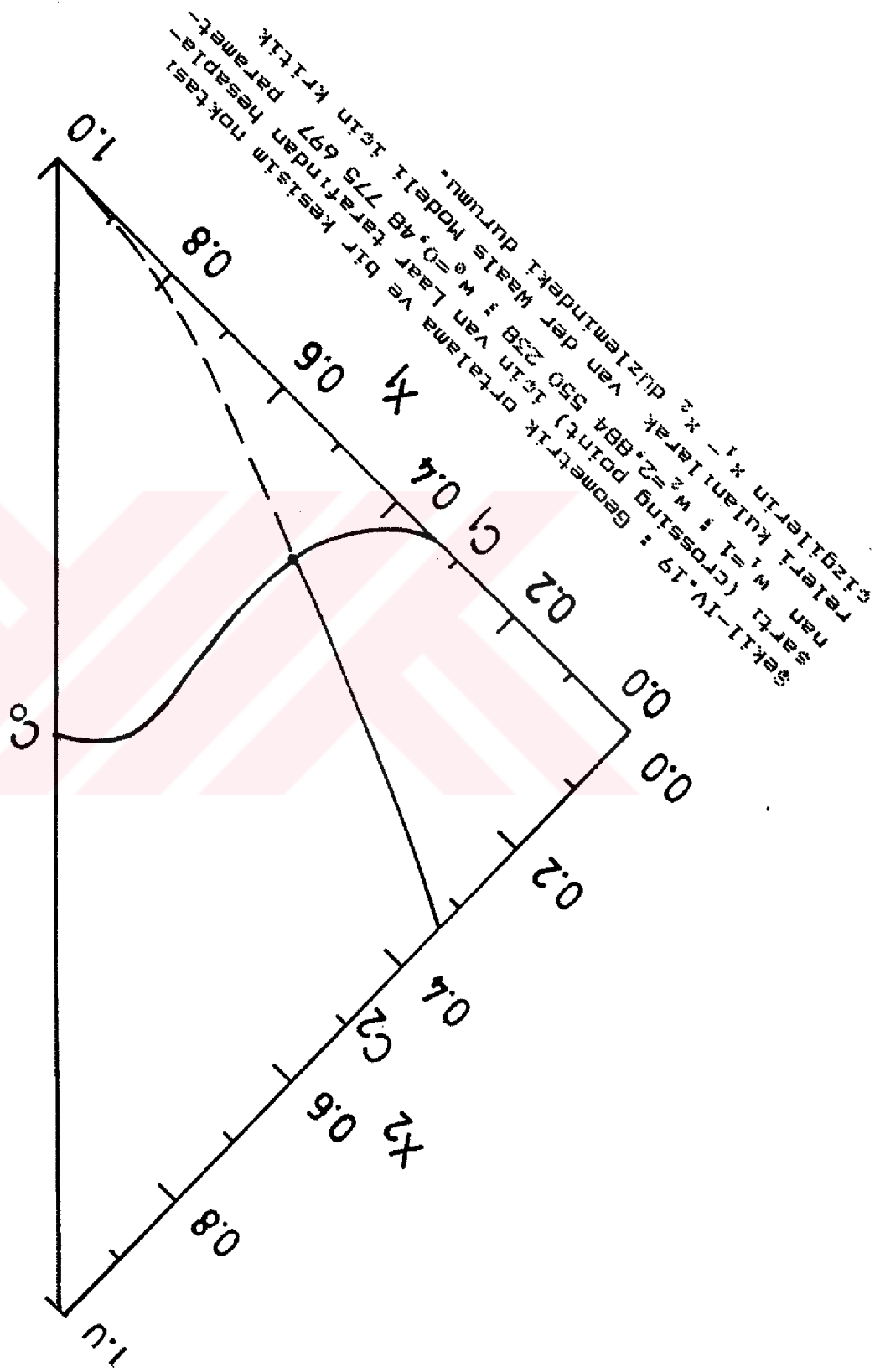
$$x_1 = \frac{\sqrt{3}}{6} \left( 1 + \frac{\sqrt{6} - \sqrt{2}}{2} \right) \\ \text{ve} \quad (IV.23) \\ x_2 = \frac{\sqrt{3}}{6} \left( 1 - \frac{\sqrt{6} + \sqrt{2}}{2} \right)$$

noktalarında yer alır. Bu durumun kritik çizgileri  $x_1 - x_2$  düzleminde Şekil-IV.19 da gösterilmektedir.

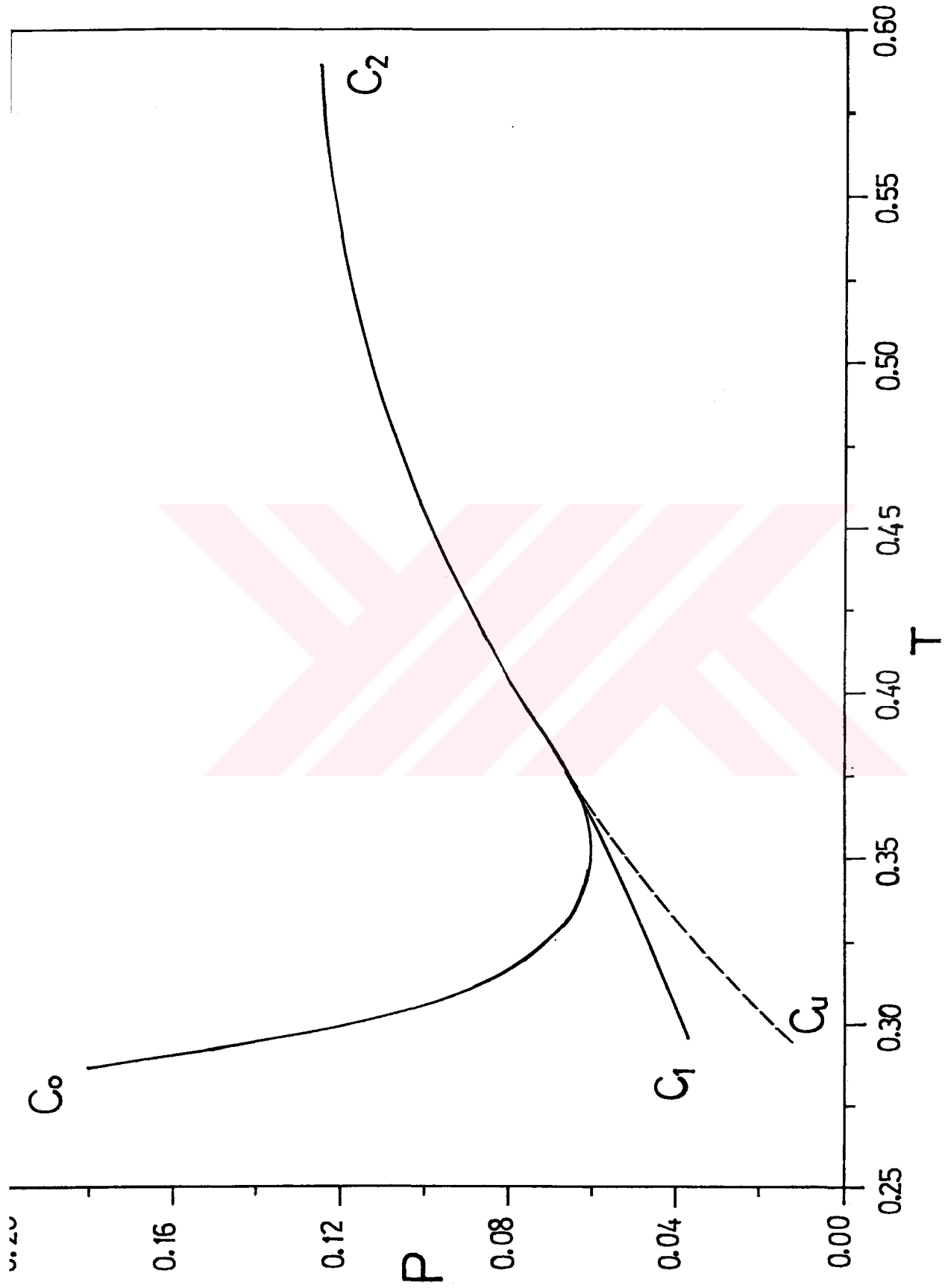
Dikkat edilirse Şekil-IV.19 , permüte örgü-gaz için çizilmiş olan Şekil-IV.17 deki kritik çizgilerle benzerdir. Her iki durumda da , yani van der Waals ve permüte örgü-gazda ,  $C_2$  noktasından  $x_1=1$  ;  $x_2=0$  noktasına uzanan çizgi ya doğru yada hemen hemen doğruya yakın bir çizgidir.  $C_0$  'dan  $C_1$  'e giden kol , örgü-gazda konveks iken van der Waals durumunda S biçimindedir. Şekiller üzerinde , daha ileriki kesimlerde ve sonuç bölümünde tartışılacaktır.

Şekil-IV.19 'da  $x_1 - x_2$  düzleminde görülen kritik çizgilerin P-T düzlemindeki hali ise Şekil-IV.20 ile verilmektedir.





Sekti-IV-19 : Geometrik ortalama ve bir kestirim noktası  
 sarti (crossing point) için Van Laar tarafında hesaplanan  
 Kulanımlarak Van der Waals Modeli için kritik  
 sıcaklık ve kritik yoğunluk hesaplamaları için Van Laar  
 tarafında hesaplanan parametreler için  $W_1 = 2.884$ ,  $W_2 = 2.884$ ,  $W = 0.48775697$ .



Şekil-IV.20 :  $w_1=1$  ;  $w_2=2,884\ 550$  ;  $w_0=0,48\ 775\ 697$  değerleri kullanılarak van der Waals Modeli için elde edilen kritik çizgilerin P-T düzlemindeki hali.

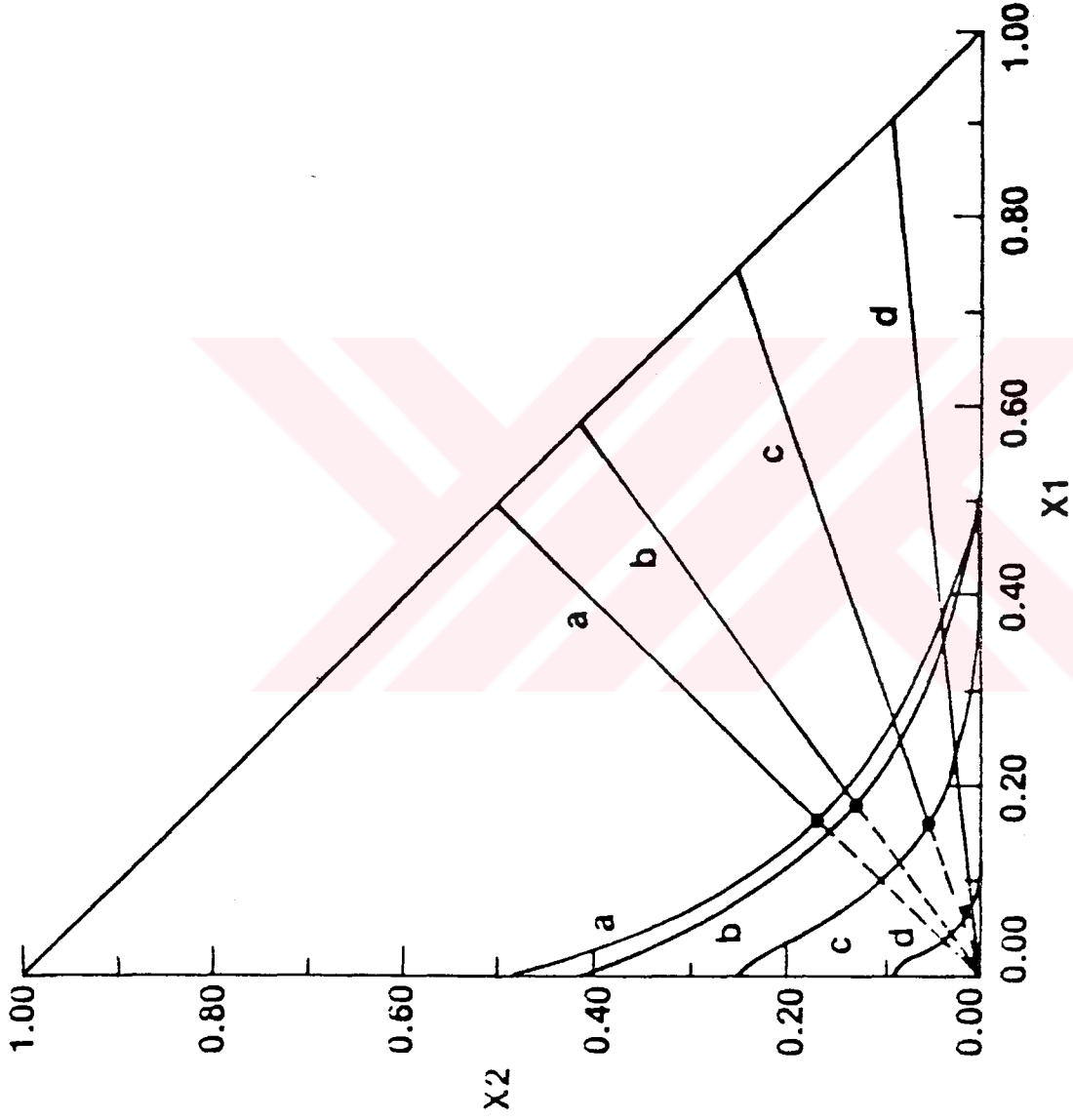
### IV.2.3 Tompa Modeli için Kritik Çizgiler

Eğer zincir uzunluğu faktörü  $N$ , 1 ' den farklı alınırsa simetrik Örgü-Gaz Modelinin  $x_1$  deki kesişim noktası kaybolur. Kesişim noktası, potansiyel parametrelerinin modife edilmesiyle tekrar elde edilebilir. Aslında,  $N$  'deki verilen bir değişme için etkileşme enerjisi parametrelerinin nasıl modife edilmesi gerektiğini tam olarak hesaplamak mümkündür. Bu aşağıdaki muhakeme ile yapılabilir[16]:

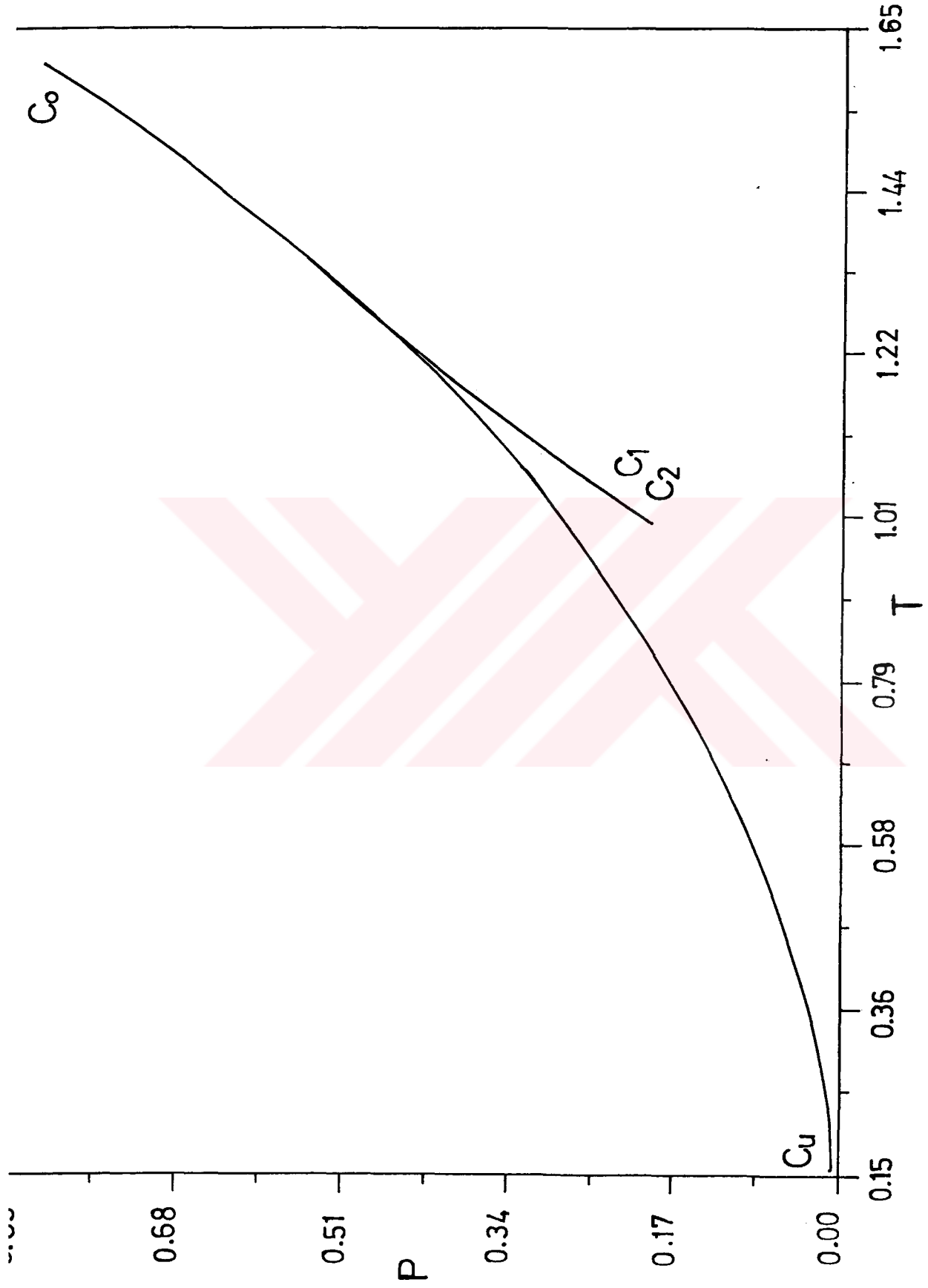
Denklem (III.7), yani,

$$H = \alpha_0 \alpha_1 + \alpha_0 \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2, \quad \alpha_i = -[u_i - Ts_i(x_i)]$$

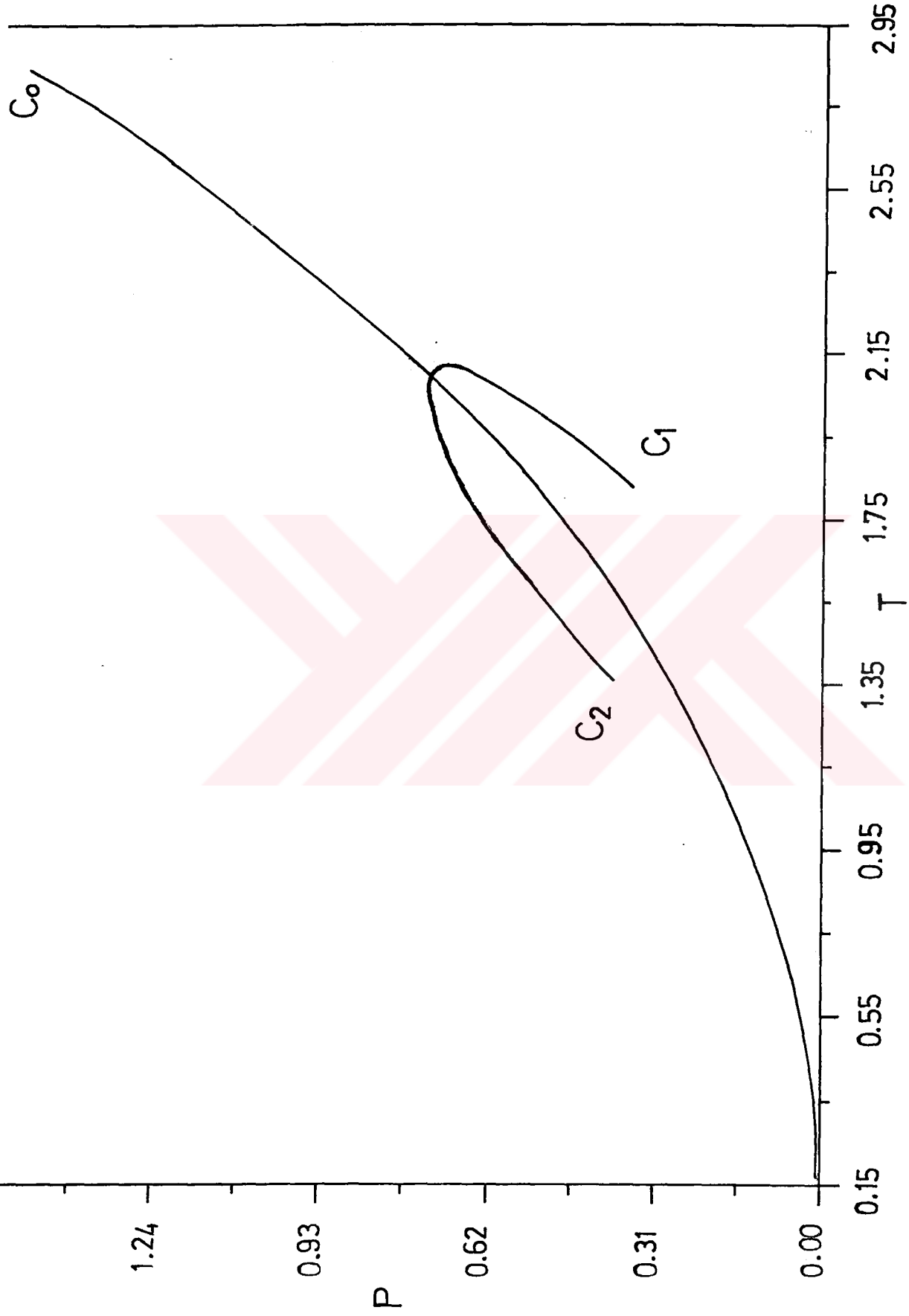
ifadesi örgü-gaz modelinde  $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$  alınmak suretiyle sağlanabilir. Bu ise  $u_1 x_1 = u_2 x_2$  alınmasını gerektirir. Öte yandan (IV.2) kritik şartına göre  $x_1 = x_2$  olması gerektiğinden  $u_1 = u_2$  olur. Bu,  $N=1$  'li simetrik örgü-gaz için Şekil-IV.14 deki diyagonalı verir. Aynı muhakeme Tompa Modeli için de kullanılabilir. Burada da birinci şart aynıdır, yani  $u_1 x_1 = u_2 x_2$  olmalı. Fakat ikinci şarta göre  $x_1 = \sqrt{N} x_2$  olmalıdır. Bu nedenle  $u_1 = \sqrt{N} u_2$  alınabilir. Bu şart için, orijinden geçen ve  $N$  'deki artışa göre azalan eğime sahip doğrudan oluşan bir kolu olacaktır. Bu sonuçlar,  $w_1 = 2(2\sqrt{N} - 1)$ ,  $w_2 = 2$  ve  $w_0 = 4(\sqrt{N} + 1)$  parametrelerine göre  $N$  'nin muhtelif değerleri için Şekil-IV.21 de  $x_1 - x_2$  düzleminde; Şekil-IV.22-a-b-c-d 'de ise sırasıyla  $N=1$ (a),  $N=2$  (b),  $N=9$  (c) ve  $N=100$  (c) için  $P-T$  düzleminde gösterilmektedir. Söz konusu enerji parametrelerinin permütasyonu sonucu ise kritik çizgilerin  $x_1 - x_2$  düzleminde görünüşü Şekil-IV.23 ile verilmektedir. Bu sonucun  $P-T$  düzlemindeki hali ise  $N$  'nin muhtelif değerleri için sırasıyla, Şekil-IV.24-a-b-c-d 'de  $N=1$  (a),  $N=2$  (b),  $N=9$  (c) ve  $N=100$  (d) 'ü göstermektedir.



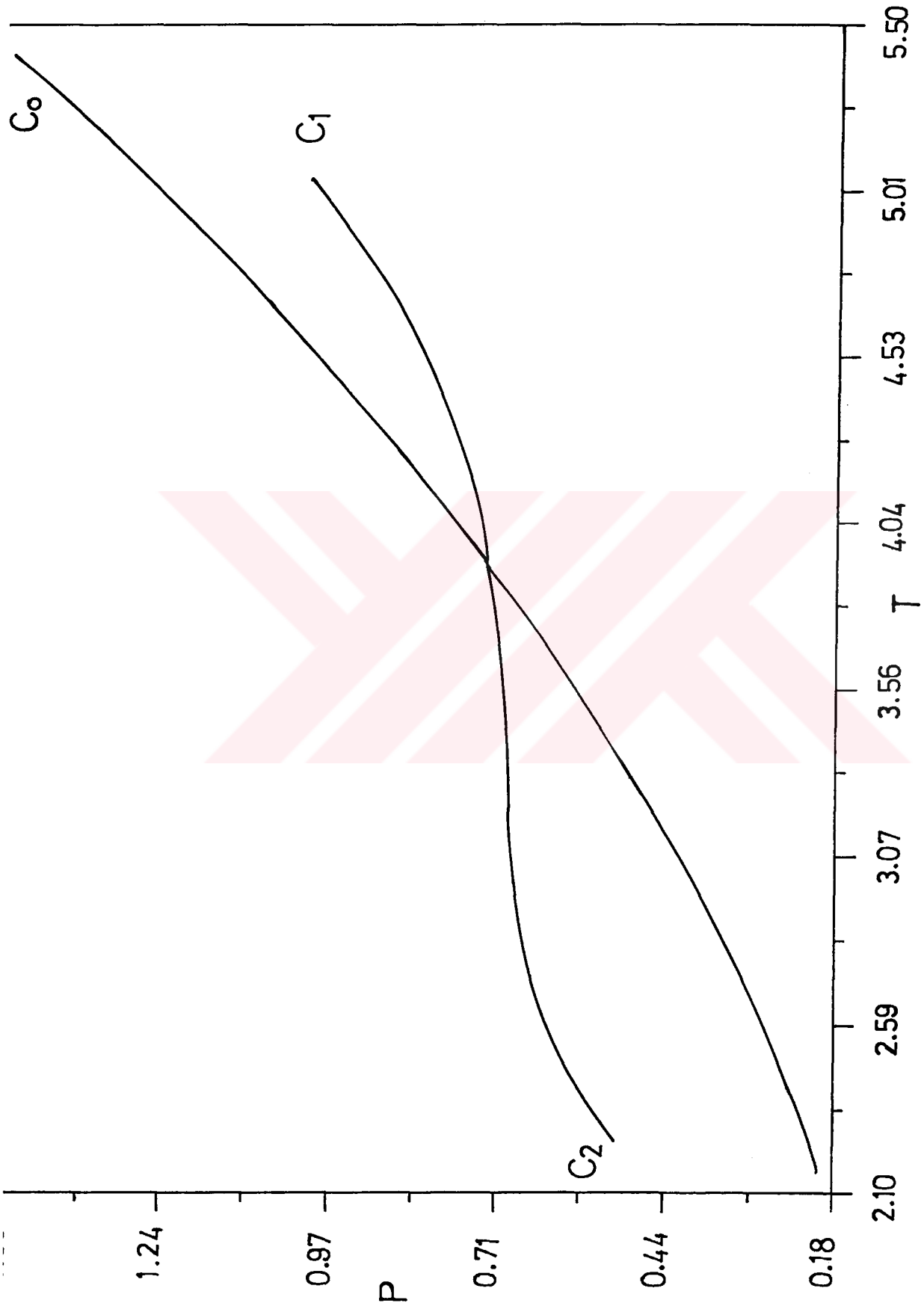
Şekil-IV.21 : Simetrik Tompa Modeli için kritik çizgiler. N'nin değerleri ; (a) N=1 , (b) N=2 , (c) N=9 , (d) N=100 dır. Koyu noktalar , üçlü kritik noktaları gösterir.



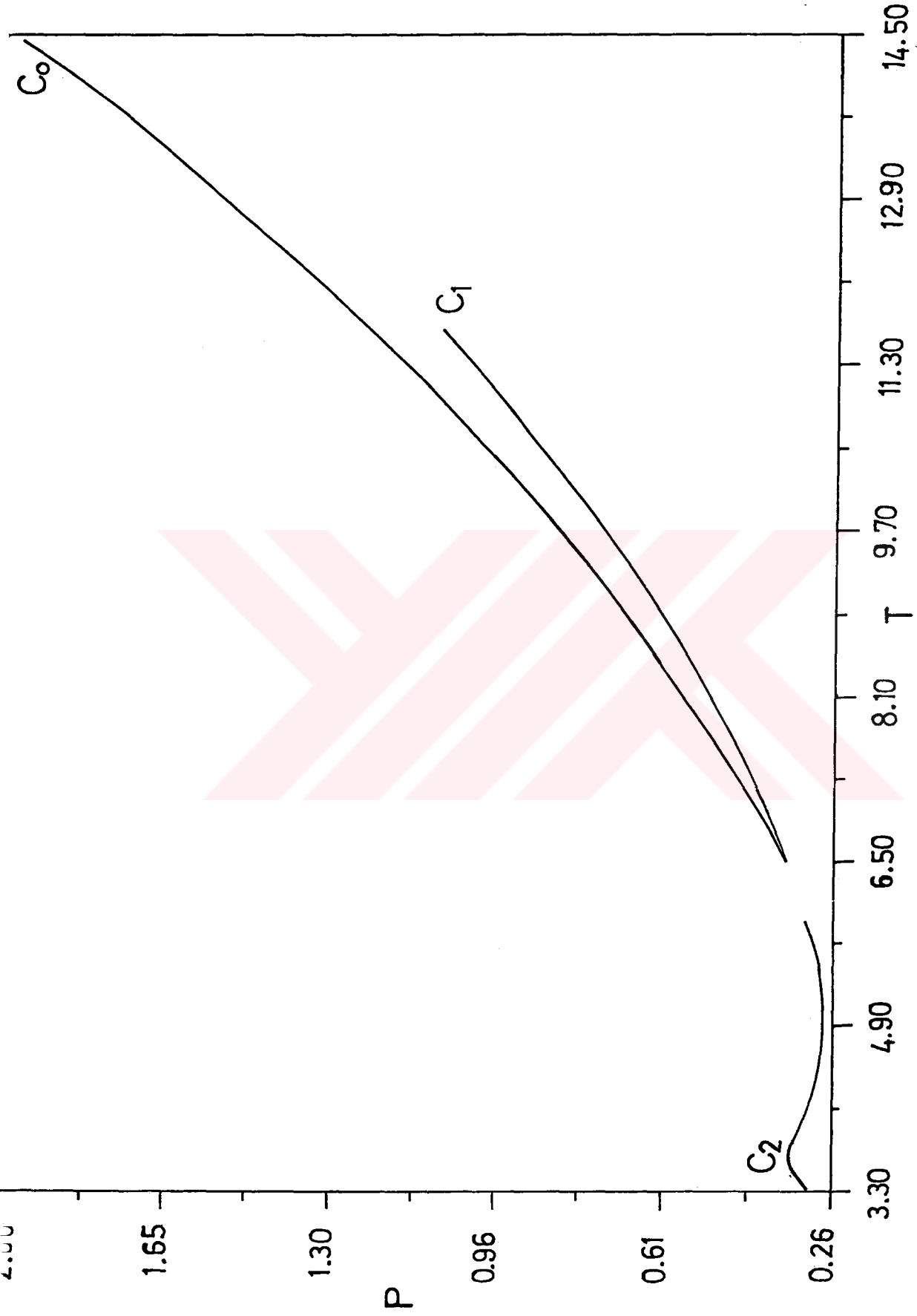
Şekil-IV.22a : Simetrik durum yani ,  $w_1=2(2\sqrt{N}-1)$  ;  $w_2=2$  ;  $w_0=4(\sqrt{N}+1)$  alınarak Tompa Modelinin P-T düzlemindeki kritik çizgileri. Burada  $N=1$  dir.



Şekil-IV.22b : Simetrik Tompa Modelinde  $N=2$  için  $P-T$  düzleminde kritik çizgilerin hali.

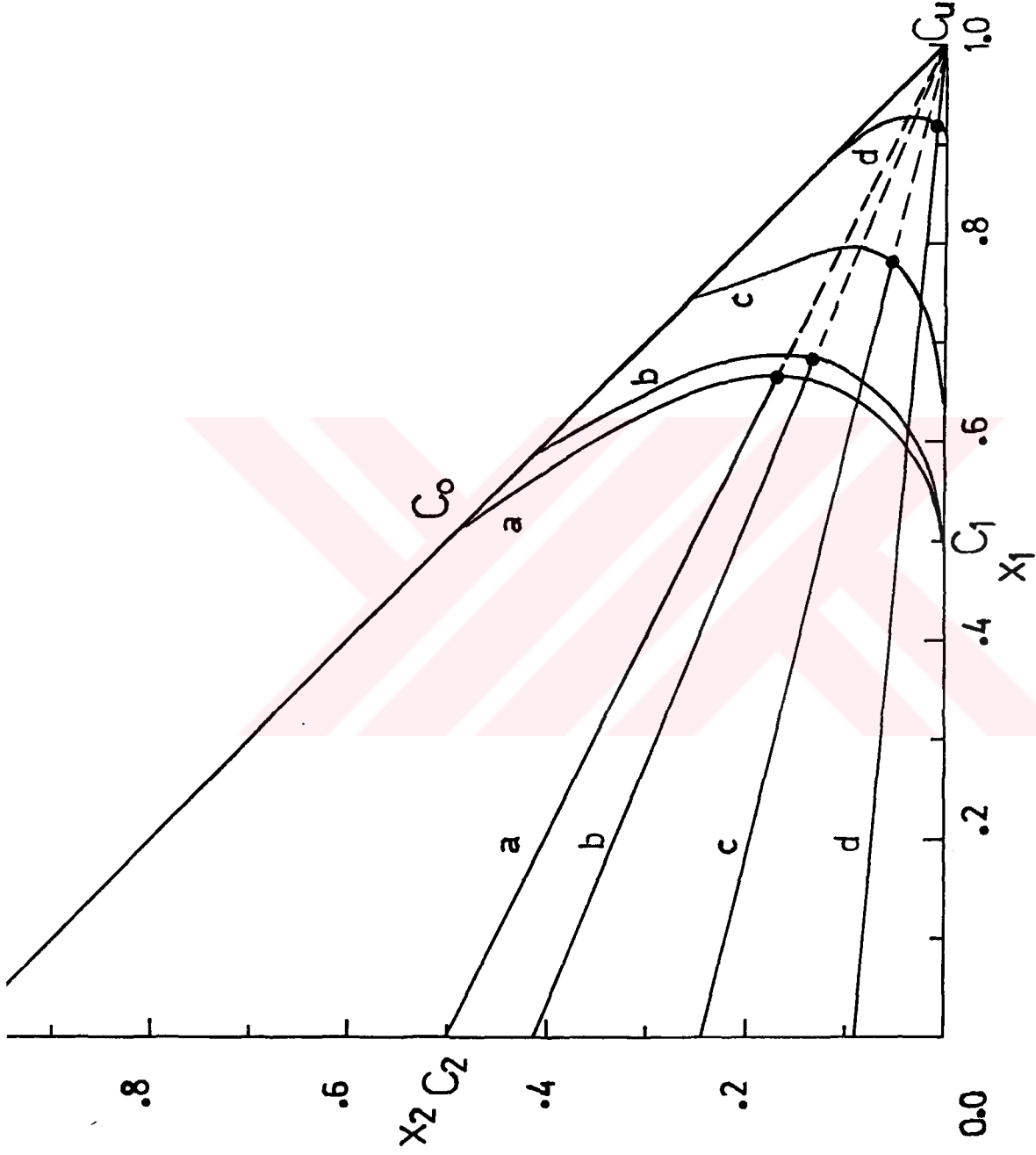


Şekil-IV.22c : Simetrik Tompa Modelinde N=9 için P-T düzleminde kritik çizgi-ler.

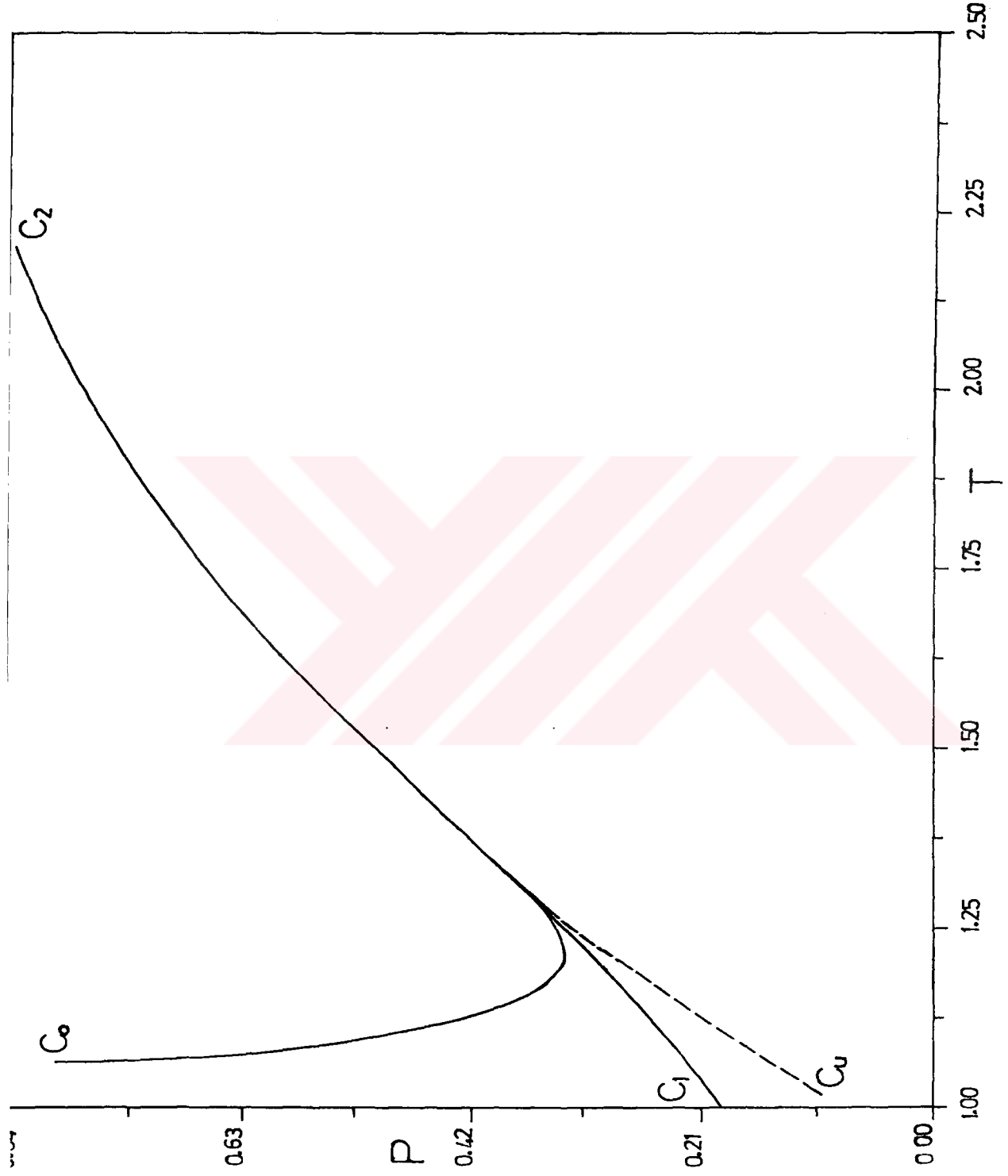


Şekil-IV.22d : Simetrik Tompa Modelinde N=100 için P-T düzleminde kritik çizgiler.

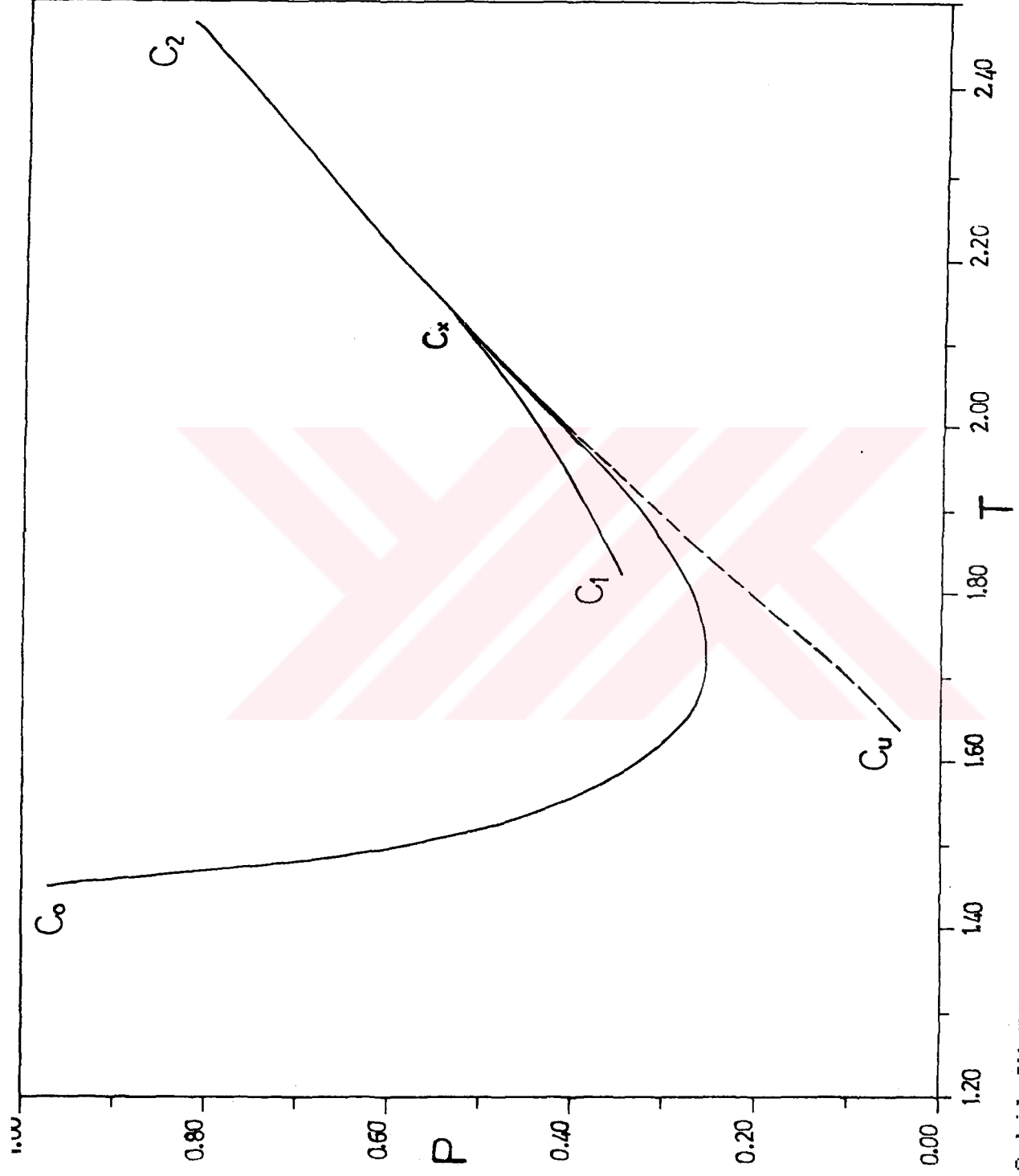




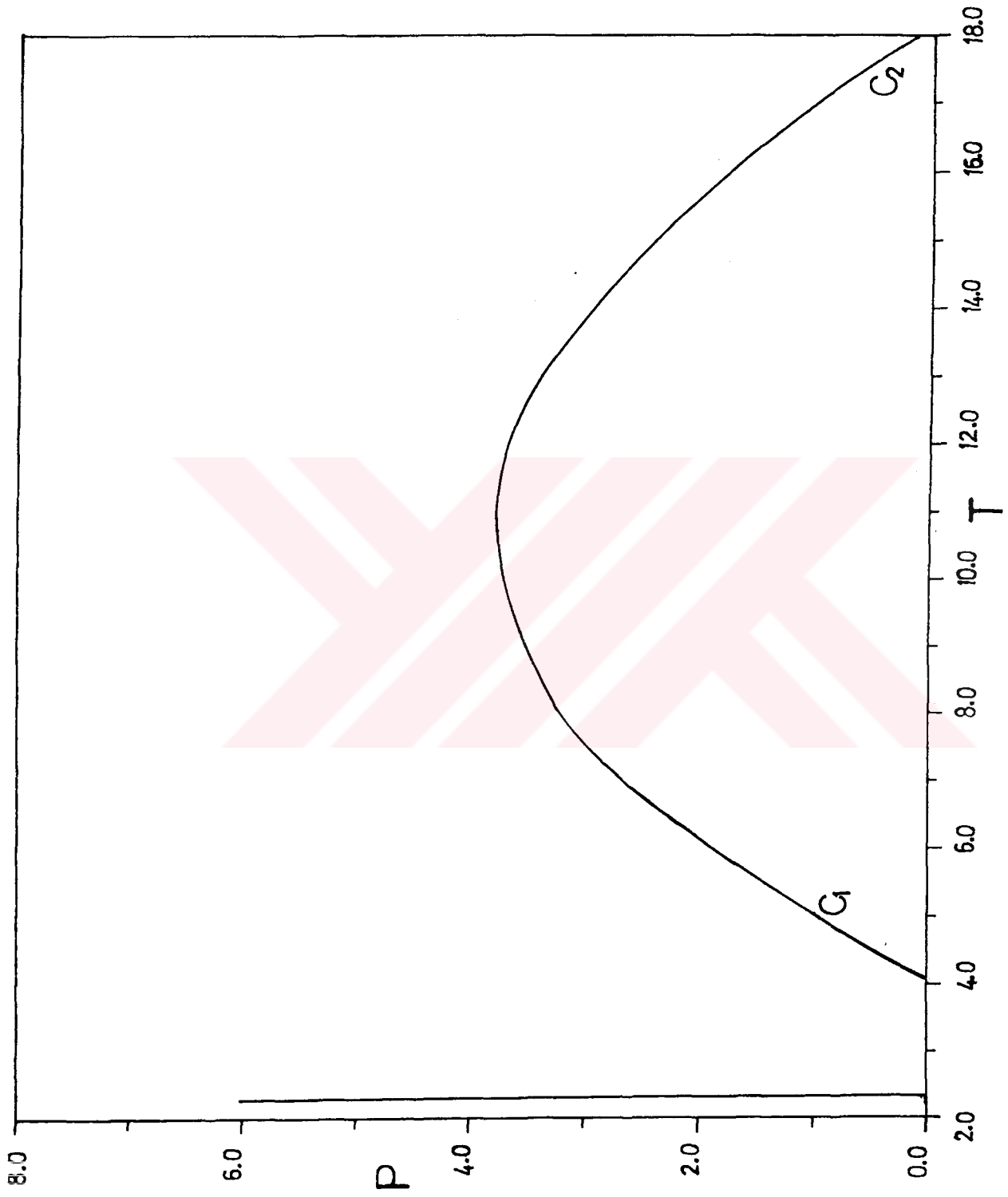
Şekil-IV.23 : Permüte edilmiş Tompa Modeli için , yani enerji parametrelerinin  $w_1=2$  ( $2\sqrt{N}-1$ ) ;  $w_2=4$  ( $\sqrt{N}+1$ ) ;  $w_0=2$  permütasyonu ile elde edilen kritik çizgilerin  $x_1-x_2$  düzleminde gösterilişi.



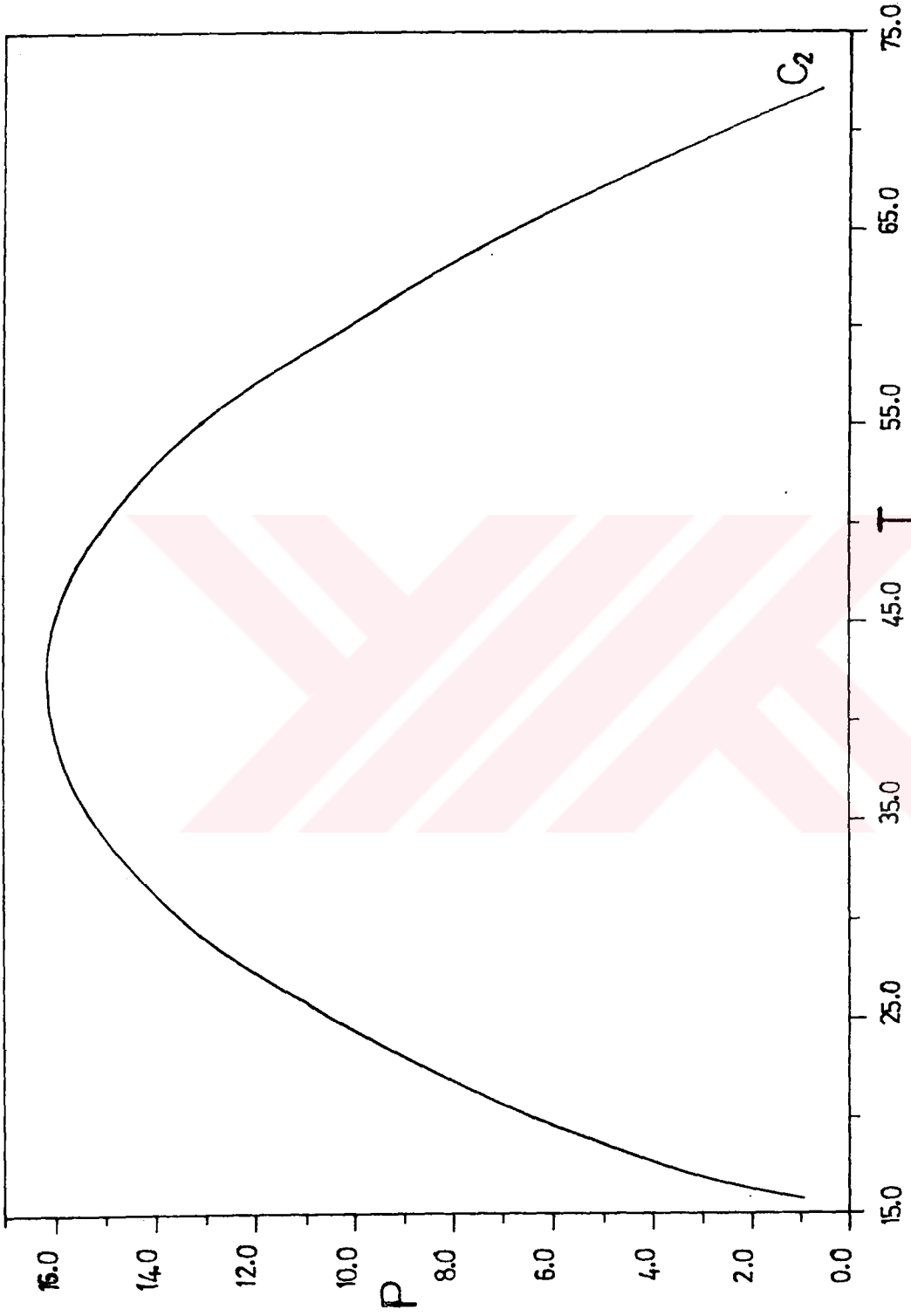
Şekil-IV-24a : Permütte edilmiş Tompa Modelinde  $N=1$  için kritik çizgilerin P-T düzlemindeki hali.



Şekil-IV.24b : Permüte edilmiş Tompa Modelinde N=2 için kritik çizgilerin P-T düzleminde gösterimi.



Şekil-IV.24c : Permüte edilmiş Tompa Modelinde N=9 için kritik çizgilerin P-T düzlemindeki gösterimi.



Şekil-IV.24d : Permüte edilmiş Tompa Modelinde N=100 için kritik çizgilerin P-T düzleminde gösterilişi.

Buraya kadar netice itibarıyla , üç durumlu sistemler dahilinde , bu tezde kullanılan herbir model için kritik çizgiler verildi. Tompa Modeli için de enerji parametrelerinin kritik çizgilere etkisi incelenmiştir. Aynı zamanda permüte olmayan durumlar için kritik çizgiler P-T düzleminde de verilmiştir. Konunun bir bütünlük arzemesi bakımından diğer iki model için de bu konu üzerinde yapılan çalışmalara da yer verilmiştir. Şimdi permüte edilip edilmemesine göre Tompa Modeli için elde edilen kritik çizgiler üzerinde duralım. Bu anlamda , Örgü-Gaz ve van der Waals Modeli kay.[16] de kapsamlıca ( ancak sadece  $x_1-x_2$  düzleminde ) ele alınmaktadır.

Enerji parametreleri permüte edilmemiş Tompa Modeli 'ni  $x_1-x_2$  düzleminde ifade eden Şekil-IV.21 'e dikkatlice bakılırsa bunun simetrik Örgü-Gaz için çizilen Şekil-IV.15 ile büyük benzerlik gösterdiği görülür ve özellikle , beklenildiği gibi ,  $N=1$  (Şekil-IV.21 'de a durumu) için bunların davranış itibarıyla aynı oldukları görülür. Yani ,  $C_1$  noktasında saf çözücünün gaz-sıvı ayrışması başlar ,  $C_2$  noktasında ise saf çözünenin gaz-sıvı ayrışması başlar ,  $C_0$  noktasında ise , örgü tamamen doldurulmuş olur. Tompa Modelinde  $N$  'nin artmasıyla birlikte  $C_0$  noktasını orijine bağlayan doğrunun eğimi küçülmektedir.

Şekil-IV.16 , enerji parametreleri permüte edilmemiş durumda Örgü-Gaz Modeli için kritik çizgilerin P-T düzlemindeki halini vermekteydi. Yani bu şekil , aynı zamanda , permüte edilmemiş Tompa Modelinde  $N=1$  durumu için kritik çizgilerin P-T düzlemindeki haline , davranış itibarıyla eşittir ( Şekil-IV.22 a ).

Enerji parametreleri permüte edildiği zaman da yukarıda bahsedilen eşitlemelerin permüte edilmiş durumlar için aynı olduğu görülür. Bu durumda , permüte edilmiş Örgü-Gaz Modeli için çizilen  $x_1 - x_2$  diyagramı olan Şekil-IV.17 ile permüte edilmiş Tompa Modelinin  $x_1 - x_2$  düzlemindeki durumu veren Şekil-IV.23 nin benzeştiği ve  $N=1$  için Örgü-Gaz Modelini (Şekil-IV.23-a şıkkı) sağladığı müşahade edilir ; bu kez ,  $N$  'nin artan değerleri ile  $C_2$  noktasını  $C_U$  noktasına bağlayan doğrunun eğimi azalmaktadır. Yine , permüte edilmiş Tompa Modelini  $N=1$  için  $P-T$  düzleminde ifade eden Şekil-IV.24-a şıkkı , bu anlamda , Örgü-Gaz Modelini  $P-T$  düzleminde anlatan Şekil-IV.18 ile aynıdır.

Şimdi , faz diyagramlarının sınıflandırılması üzerinde duralım. İki bileşenli gaz-sıvı sistemlerin faz diyagramlarının sınıflandırılması hakkında Kesim-IV.1.3 'te genel bilgiler verilmişti. Bu tezde geçen modeller için kullanılan notasyonda ;  $C_1$  , saf bileşen 1 'in kritik noktası ( $x_1 \neq 0$  ,  $x_2 = 0$  koordinatlarında) ;  $C_2$  , saf bileşen 2 'nin kritik noktası ( $x_1 = 0$  ,  $x_2 \neq 0$  koordinatları) ;  $C_0$  boşluklardan arınmış , sadece bileşen 1 ve bileşen 2 moleküllerinden oluşan ( jammed system ) karışımın kritik noktası ( $x_1 + x_2 = 0$  noktası). Üçgen gösterimindeki ( $x_1 - x_2$  düzlemindeki gösterim) bu dört noktanın birbirleriyle muhtemel bağlanma durumu iki türlü olur[29] :  $C_1$  ,  $C_2$  ile ve  $C_0$  ,  $C_U$  ile birleşir ki bu , Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasında[24] II. tip olarak gözüktür veya  $C_1$  ,  $C_U$  ile ve  $C_2$  de  $C_U$  ile birleşir , bu ise III. tip olarak ortaya çıkar.

Bu dört noktanın yukarıdaki gibi birbirleri ile çeşitli topolojilerde birleşmeleri , enerji parametrelerinin belli kombinasyonları doğrultusunda olur[25,29]. Bu parametreler , şu iki bağımsız şarttan bulunabilir [25] : Kritik çizgi , bir kritik çift noktaya (critical double point) sahip olmalı ve bu nokta aynı zamanda bir üçlü kritik nok-

ta da olmalıdır(van Laar şartı). Örgü-Gaz durumunda kritik çift nokta , Üç enerji parametresinden ikisi birbirine eşit olduğu zaman elde edilir[29].

P-T düzlemindeki projeksiyon , boşlukların koordinatlarının seçimine bağlı olarak iki farklı türde yapılabilir. Üç enerji parametresinden ikisinin eşit olması durumunu ele alırsak , diğerlerine eşit olmayan enerji parametresi boşluklarındaki olarak düşünülebilir ki bu bizi simetrik P-T çizimlerine götürür veya eşit olmayan enerji parametresi iki bileşenden birininki olarak düşünülebilir ki bu da bizi permüte simetrik duruma götürür.

Şimdi , Tompa Modeli için çizilen diyagramlara dönelim. Simetrik Örgü-Gaz Modeli için ( $N=1$  ,  $w_1 = w_2 = 2$  ,  $w_0 = 8$ ) çizilen (yani Şekil-IV.22-a 'ya eşit olan) P-T çiziminde  $C_2$  ve  $C_1$  birbirleriyle kaynaşmaktaydı. Simetrik Tompa Modeli için  $N=2$  durumu (Şekil-IV.22-b) ele alındığında  $C_1$  ve  $C_2$  'nin kaynaşmasının açıldığı görülür. Bunların kesişim noktası gerçek bir çift noktadır fakat artık bir üçlü kritik nokta değildir[29].  $N$  'nin artan değerleri ile  $C_1$  ve  $C_2$  birbirinden gittikçe uzaklaşırlar.

Permüte edilmiş Tompa Modeli için yani , enerji parametrelerinden  $w_0$  ile  $w_2$  'nin yer değiştirilmesi suretiyle çizilen Şekil-IV.24a,...,d 'ye bakılırsa ;  $N=2$  için  $C_x$  kesişim noktasında  $C_1$ ,  $C_2$  ve  $C_u$  kolları , Örgü-Gaz Modeli için çizilen Şekil-IV.18 'de olduğu gibi birbirine bağlanır fakat  $C_0$  'ın minimum basınçlara doğru gittiği görülür.  $N$  'nin artan değerleri ile de  $C_0$  'ın negatif basınçlara doğru sarktığı müşahade edilir.



## BÖLÜM V

### V. SONUÇ VE TARTIŞMA

Karışımların kritik davranışlarının izahı için , sözkonusu sistemin kritik çizgilerini kullanmak son derece elverişli ve yaygın bir çalışmadır. Kritik çizgilerin  $x_1$ -  $x_2$  düzleminde gösterimini mesela kay.[16,17,25,29] 'de olduğu gibi genellikle teorikçiler , kay.[8,11,33] 'de olduğu gibi P-T düzleminde gösterimini ise deneysel çalışanlar kullanırlar.

Bu tezde , Üç durumlu ikili gaz-sıvı örgü modelleri olan Örgü-Gaz Modeli , van der Waals Modeli ve polimer çözeltiler için Tompa Modeli 'nin bir genelleştirilmesi yapılarak N ve  $\sigma$  dönüşüm parametrelerinin belli değerleri için herbir modelin kritik çizgileri üzerinde duruldu. Kullanılan modeller çerçevesinde , iki bileşenli gaz-sıvı sistemlerin kritik çizgileri , hem  $x_1$ -  $x_2$  düzleminde hem de P-T düzleminde verildi.

Eldeki sistemi oluşturan bileşenlerin saf haldeki kritik noktaları farklı farklıdır. Bu noktalar , karışım sürecin-

de , kritik çizgiler vasıtasıyla belli topolojilerde birleşmektedirler. Bu topolojiler , sistemin enerji parametreleri doğrultusunda olmaktadır. Dolayısıyla , enerji parametrelerinin belli kombinasyonları yardımıyla sistemin faz diyagramları sınıflandırılabilir. Enerji parametrelerinin permütasyonu sonucu yani ,  $w_2$  ile  $w_0$  'ın yer değiştirilmesiyle permüte edilmiş çizimler elde edilmiştir.

Üç durumlu ikili gaz-sıvı sistemlerin , etkileşme enerjisi parametrelerine göre kritik çizgileri ve dolayısıyla faz diyagramlarının sınıflandırılması çalışmaları çeşitli araştırmacılar tarafından yapılmıştır. Bunlardan , ilk olarak , Örgü-Gaz için Schouten , Ten Seldam ve Trappeniers[8] 'ın yaptıkları çalışma bu tezdeki permüte duruma karşılık gelir. Schouten ve arkadaşlarının çalışmasını ise Furman , Dattagupta ve Griffiths[27] 'in çalışmaları takip eder. Van der Waals durumu için Scott ve van Konynenburg inceleme yapmışlar ve daha detaylı olarak da Furman ve Griffiths[12] çalışmışlardır. Daha sonra ise Meijer[32] ; Meijer , Keskin ve Pegg[16] ; Meijer , Pegg , Aronson ve Keskin[25] 'in yaptıkları çalışmalar ikili gaz-sıvı karışımların van der Waals durum denklemi için kritik çizgileri , van Laar noktası ve bu nokta civarında gibi özel noktalarda incelemişlerdir. Bu çalışmalardan , van der Waals durum denklemi için van Laar noktasında Scott ve van Konynenburg sınıflamasının II. ve III. tip arasında ; van Laar noktası civarında ise enerji parametrelerinin durumuna göre ya tam II. tip ya da tam III. tip faz diyagramına sahip (bkz. Şekil-IV.19-20) oldukları anlaşılmaktadır. Ayrıca , IV. ve IV\* tipleri de ortaya çıkmaktadır[32]. Tompa Modeli için ise , benzeri çalışmalar yine kay.[16] 'da ve Keskin , Gençaslan ve Meijer[29] tarafından yapılmıştır , ayrıca bu model için kararlılık şartları ( spinodal eğri ) , üçlü kritik nokta şartı gibi konular Meijer tarafından kay.[13] 'de ele alınmaktadır.

Kritik çizgiler doğrultusunda , Scott ve van Konynenburg'un gaz-sıvı sistemlerin faz- diyagram sınıflaması , herbir model için göz önünde bulundurulduğu zaman , bu tezde kullanılan modeller için permüte olup olmama durumuna göre şöyle bir değerlendirme yapılabilir:

Permüte edilmemiş simetrik Örgü-Gaz (  $w_1 = w_2 = 2$  ,  $w_0 = 8$  ) Modeli için kritik çizgilerin P-T düzleminde verildiği Şekil-IV.16 faz diyagramı herhangi bir sınıfa girmemekle birlikte permüte edilmiş (  $w_1 = w_0 = 2$  ,  $w_2 = 8$  ) simetrik örgü-gaz için çizilen Şekil-IV.18 P-T diyagramı II.tip ve III.tip arası bir faz diyagramı olarak görülmektedir. Permüte edilmemiş simetrik Tompa Modeli için elde edilmiş olan Şekil-IV.22a,...,d P-T diyagramlarına bakıldığında , N=1 ve N=100 için elde edilen P-T diyagramlarının Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına girmediği , N=2 ve N=9 için elde edilen P-T diyagramlarının ise II.tip faz diyagramı olarak karşımıza çıktığı görülmektedir. Diğer yandan permüte edilmiş simetrik Tompa Modeli için çizilen Şekil-IV.24a,...,d P-T diyagramlarına bakıldığında ; N=1 (örgü-gaz ile aynı olan) ve N=2 için P-T diyagramlarının II. ve III.tip arası bir faz diyagramı oldukları görülür. Fakat , N=9 ve N=100 (yani , N 'nin artan değerleri) için çizilen diyagramların herhangi bir sınıfa girmedikleri görülür. Çünkü bu durumda , yani N 'nin artan değerleri ile birlikte tamamen sıkışmış örgü-gazı temsil eden  $C_0$  kolu negatif basınçlara doğru gitmektedir. Dolayısıyla , permüte edilmiş Tompa Modelinde N 'nin büyütülmesiyle elde edilen faz-diyagram tip(leri) yeni bir tip olarak karşımıza çıkmaktadır. Zira bu ana kadar yapılan sınıflandırmalarda böyle bir sınıfa ,en iyi bilgilerimiz dahilinde , literatürlerde rastlanılmamaktadır.

Son olarak , aşaşıdaki noktaların da belirtilmesi faydalı görölmektedir. Bunlar ise , bu çalışmadan faydalanılarak ,  $N=1$  ve  $0 < \sigma < 1$  için yani , Örgü-Gaz ve van der Waals Gazı arasında bir model olan ara model[16] için de kritik çizgilerin P-T düzleminde incelenmesi kolayca yapılabilir. Ayrıca , van der Waals ikili gaz-sıvı karışımları için de  $N \neq 1$  ,  $\sigma=1$  alınmak suretiyle elde edilen ikili karışımın kritik çizgileri üzerinde bir çalışma yapılabilir ki bu , karışımdaki bileşen moleküllerinin büyüklüklerinin farklı olması durumudur. Bu durum için de kritik çizgilerin P-T düzleminde incelenip sınıflandırılması yapılabilir.



#### KAYNAKLAR

- [1]. E. Erdik , Y. Sarıkaya , "Temel Üniversite Kimyası",  
İkinci Baskı , Hacettepe-Taş Kitapçılık ,  
Ankara ,1984 , Bölüm 10.
- [2]. M.J. Seinko , R.A. Plane , Çeviri , E. Pulat , "Temel  
Kimya" , İkinci Baskı , Ankara Üniversitesi  
Fen Fakültesi Yayınları , Ankara , 1978 ,  
Bölüm 8.
- [3]. B.H. Mahan , Çeviri , C. Şenvar , E. Edgüer ,  
"Üniversite Kimyası" , Dördüncü Baskı ,  
Hacettepe Üniversitesi Yayınları , Ankara ,  
1983 , (I.Cilt)Bölüm 4.
- [4]. O. Alpaut , "Kimyasal Termodinamik" , Birinci Baskı ,  
Hacettepe Üniversitesi Yayınları , Ankara ,  
1980 , Bölüm 11.
- [5]. P.J. Flory , "Principles of Polymer Chemistry "  
Cornell University Press , London , 1963  
Chapter (Bölüm) 12.

- [6]. R. Kubo , "Statistical Mechanics" , Sixth Edition ,  
Nort-Holland Publishing Company , Amsterdam  
1981 , Chapter (Bölüm) 5.
- [7]. L.D. Landau , E.M. Lifshitz "Statistical Physics"  
Third Edition , Pergamon Press , Oxford ,  
1980 , Chapter (Bölüm) 2 ve 9.
- [8]. J.A. Schouten , C.A. Ten Seldam , N.J. Trappeniers ,  
"The Two-Component Lattice-Gas Model" ,  
Physica 73 , 556-572 (1974).
- [9]. M.H. Everdell , "Statistical Mechanics and Its Che-  
mical Applications" , First Edition ,  
Academic Press, London , 1975 , Chapter  
(Bölüm)11.
- [10]. E.A. Guggenheim , "Mixtures" , Clarendon Press ,  
Oxford , 1952.
- [11]. N.J. Trappeniers , J.A. Schouten , C.A. Ten Seldam ,  
"Gas-Gas Equilibrium and the Two-Component  
Lattice-Gas Model" , Chemical Physics  
Letters 5 , 541-545 (1970).
- [12]. D. Furman , R.B. Griffiths , " Global Phase Diagram  
for a Van der Waals Model of a Binary Mix-  
tures" , Physical Review A 17 , 1139-1148  
(1978).
- [13]. P.H.E. Meijer , "Influence of the Chain Length of Long  
Molecules on the Equation of State in  
Binary Gas-Liquid Mixtures" , The Journal  
of Statistical Physics 53 , 543-548 (1988).
- [14]. H. Tompa , "Phase Relationships in Polimer Solutions"  
Transactions Faraday Society 45 , 1142-1152  
(1949).

- [15]. K. Solc , L.A. Kleintjes , R. Koningsveld , *Macromolecules* 17 , 573 (1984).
- [16]. P.H.E. Meijer , M.Keskin , I.L. Pegg , "Critical Lines for a Generalized Three State Binary Gas-Liquid Lattice Model" , *The Journal of Chemical Physics* 88 , 1976-1982 (1988).
- [17]. P.H.E. Meijer , M. Napiorkowski , "The Three-State Lattice-Gas as a Model for Binary Gas-Liquid Systems" , *The Journal of Chemical Physics* 86 , 5771-5777 (1987).
- [18]. S. Krinsky , D. Mukamel , *Physical Review B* 11 , 399 (1975).
- [19]. J.S. Rowlinson , "Liquids and Liquids Mixtures" , Second Edition , Butterworth & Company Ltd. , London, 1971 , Chapter (Bölüm) 9.
- [20]. C.J. Peters , R.N. Lichtenthaler , *Fluid Phase Equilibria* 13 , 77 (1983).
- [21]. R. Kikuchi , *Physical Review* 81 , 898 (1951) ; *Crystal Statistics* (Hughes Research Labs. Malibu , CA , 1979), (basılmamış).
- [22]. H. Şişman , M.Keskin , Doğa , *Türk Fizik Dergisi* (baskıda).
- [23]. P.H.E. Meijer , I.L. Pegg , "General Behavior of the Equation of State for Binary Gas-Liquid System" , Tenth Symposium on Thermophysical Properties and Technology , Gaithersburg , M.D. , June 20-23 , 1988.

- [24]. R.L. Scott , P.H. van Konynenburg , "Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures" , Philosophical Transactions of the Royal Society of London 298, 495-540 , (1980). ; R.L. Scott , P.H. van Konynenburg , Discuss. Faraday Society 49 , 87 , (1970).
- [25]. P.H.E. Meijer , I.L. Pegg , J. Aronson , M. Keskin "The Critical Lines of the van der Waals Equations for Binary Mixtures" , Fluid Phase Equilibria 'da yayınlanmak üzere.
- [26]. U.K. Deiters , I.L. Pegg , "Systematic Investigation of the Phase Behaviour in Binary Fluid Mixtures , I. Calculations Based on Redlich-Kwong Equation of State" , The Journal of Chemical Physics 90 , 6632-6641 (1989).
- [27]. D. Furman , S. Dattgupta , R.B. Griffiths , "Global Phase Diagram for Three-Component Model" , Physical Review B , 441-464 (1976).
- [28]. J.T. Bartis , The Journal of Chemical Physics 59 , 5423 (1973).
- [29]. M. Keskin , M. Gençaslan , P.H.E. Meijer , "Evaluations and Comparison of Critical Lines for Various Models of Gas-Liquid Binary System" , (yayına hazırlanmakta).
- [30]. J.J. van Laar , Proc. Sect. Sci. Kon. Akad. Wetensch. 7 , 646 (1905).
- [31]. J.J. van Laar , Proc. Sect. Sci. Kon. Akad. Wetensch. 8 , 33 (1905).



- [32]. P.H.E. Meijer , "The van der Waals Equations of State  
Araound the van Laar Point " , The Journal  
of Chemical Physics 90 , 448-456 (1989).
- [33]. J.A Schouten , "Phase Equilibria in Binary Systems at  
Very High Pressures" , Physics Reports  
(Review Section of Physics Letters) 172 ,  
No.2 , 33-92 (1989).



EK-1: POLİMER ÇÖZELTİLER ve TOMPA MODELİ İÇİN  
ENTROPİ İFADESİ

a) Polimer Çözeltiler için Entropi :

N toplam örgü noktalı bir sanki-kristalin(quasi-crystalline) örgü noktaları,  $N_1$  tane çözücü molekülleri (bileşen 1) ve  $N_2$  tane de çözünen polimer molekülleri (bileşen 2) tarafından işgal ediliyor olsun (Flory-Huggins yaklaşımı). Polimer zincirindeki halka sayısı da  $rN_2$  olsun. Yani , toplam örgü nokta sayısı  $N = N_1 + rN_2$  olacaktır. Böyle bir sistem için  $\Delta\Gamma$  ağırlık faktörü

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \quad (E.1)$$

olarak[7] yazılabilir. Böylece , çözücü moleküllerinin örgü noktası işgal durum sayısı ,

$$\Delta\Gamma_1 = \left( \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \right)^{N_1}$$

ve çözünmüş moleküllerinin örgü işgal durum sayısı ,

$$\Delta\Gamma_2 = \left( \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right)^{N_2}$$

olmak üzere  $1/k_B$  ile çarpılmak suretiyle ,

$$S = \ln \Delta\Gamma \quad (E.2)$$

olarak ifade edilen S entropisi yazılıp düzenlenebilir :

$$S = \ln \left( \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \right)^{N_1} \left( \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right)^{N_2} ,$$

$$S = N_1 \ln \left( \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \right) + N_2 \ln \left( \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right)$$

ve nihayet ,

$$S = N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 \quad (E.3)$$

elde edilir ki burada  $\varphi_1$  ve  $\varphi_2$  sırasıyla , çözücü ve çözünmüşün konsantrasyonlarıdır.

b) Tompa Modeli için Entropi :

Bu modelde , Flory-Huggins yaklaşımına ilaveten kristal örgüde  $N_1$  ve  $N_2$  moleküllerinin yanısıra  $N_0$  adet de boşluk vardır. O halde ,  $\Delta\Gamma_1$  ve  $\Delta\Gamma_2$  den başka bir de örgüde boşlukların bulunma durum sayısı olan

$$\Delta\Gamma_0 = \left( \frac{N_0}{N_1 + rN_2} \right)^{N_0}$$

ifadesinin de gözönüne alınması gerekmektedir. Yani ,

$$S = N_1 \ln \left( \frac{N_1}{N_1 + rN_2} \right) + N_2 \ln \left( \frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right) + N_0 \ln \left( \frac{N_0}{N_1 + rN_2} \right)$$

olur ve dolayısıyla ,

$$S = N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2 + N_0 \ln \varphi_0 \quad (E.4)$$

olarak Tompa Modeli için entropi ifadesi elde edilir , burada  $\varphi_0$  , boşlukların konsantrasyonudur.

EK-2 : ÖRGÜ-GAZ MODELİ İÇİN SERBEST ENERJİ İFADESİ

Üç durumlu iki bileşenli bir örgü-gaz ele alındığında , örgü noktaları  $N_1$  adet bileşen 1 ,  $N_2$  adet bileşen 2 molekülleri ile işgal ediliyor ve  $N_0$  adet de boş kalan yerler var demektir. Yani , toplam örgü noktası  $N = N_1 + N_2 + N_0$  dir.

$z$  en yakın komşu sayısını göstermek üzere , yakın olmayan komşu moleküller arasındaki etkileşmelerin ihmal edilebilir olduğunu düşünürsek , bileşen 1 'in bir molekül çifti arasındaki etkileşme enerjisi  $\frac{-2w_1}{z}$  dir. Bileşen 1 'deki en yakın komşu çiftlerinin sayısı  $\frac{z}{2} N_1$  olduğu için saf bileşen 1 'in konfigürasyonel enerjisi  $-N_1 w_1$  olur. Aynı muhakeme bileşen 2 için de yapılırsa , bileşen 2 'nin bir molekül çifti arasındaki etkileşme enerjisi  $\frac{-2w_2}{z}$  ve bileşen 2 'deki en yakın komşu çiftlerinin sayısı  $\frac{z}{2} N_2$  olduğundan , konfigürasyonel enerjisi  $-N_2 w_2$  olur.

Şimdi , bileşen 1 'deki bir molekül ile bileşen 2 'deki bir molekülün yer değiştirildiğini (mübadalesini) düşünürsek bu enerji ,

$$\frac{2}{z} w_0 = - \frac{4}{z} w_{12} + \left( \frac{2}{z} w_1 + \frac{2}{z} w_2 \right)$$

olacaktır. Burada  $w_{12}$  , iki farklı molekül arasındaki etkileşme enerjisi parametresidir. Yani , iki farklı molekül arasındaki etkileşme enerjisi ,

$$- \frac{2w_{12}}{z} = \frac{(-w_1 - w_2 + w_0)}{z}$$

olacaktır. Moleküllerin ve boşlukaların örgüdeki konfigürasyonunun konfigürasyonel enerjiden bağımsız olduğunu düşünürsek[8] sistemin konfigürasyonel serbest enerjisi ,

$$F = U - TS \quad (1.23)$$

denkleminde ,

$$F_C = -N_1 w_1 - N_2 w_2 + N x_0 x_1 w_1 + N x_0 x_2 w_2 + N x_1 x_2 w_0 - TS \quad (E.1)$$

olur. Burada T , enerji cinsinden sıcaklık ( $k_B$  ile çarpılmış) ; S , entropi ( $1/k_B$  ile çarpılmış) ve  $x_1, x_2, x_0$  ise sırasıyla , bileşen 1 , bileşen 2 ve boşlukların konsantrasyonudur. Şimdi (E.1a) ifadesinde S entropisini açıkça yazalım. Genel olarak S entropisi ,

$$S = \ln \Delta\Gamma \quad (E.2)$$

idi. Burada  $\Delta\Gamma$  durum sayısı (istatistiksel ağırlık) , üç durumlu iki bileşenli örgü-gaz için

$$\Delta\Gamma = \frac{N!}{N_1! N_2! N_0!} = \frac{N!}{(N x_1)! (N x_2)! (N x_0)!} \quad (E.3)$$

olur. Bu nedenle S ,

$$S = \ln N! - \ln(N x_1)! - \ln(N x_2)! - \ln(N x_0)!$$

şeklinde yazılır ve  $\ln n! = n \ln n - n$  Stirling formülü kullanılarak düzenlemeler yapılırsa ,

$$S = -N (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0) \quad (E.3)$$

elde edilirki bu (E.1a) 'da yerine yazılırsa iki bileşenli örgü-gaz için denklem (I.14) ile verilen konfigürasyonel serbest enerji ,

$$F_C = -N_1 w_1 - N_2 w_2 + N x_0 x_1 w_1 + N x_0 x_2 w_2 + N x_1 x_2 w_0 + NT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0) \quad (I.14)$$

halinde elde edilmiş olur.