

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**POLİMER ÇÖZELTİLERİN NEGATİF BASINÇ
ALTINDA, FAZ GEÇİŞ NOKTASI (CROSSING POINT) VE
CİVARINDAKİ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI**

**Hazırlayan
Ümmügülsüm SEVER**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN**

Yüksek Lisans Tezi

**Aralık 2017
KAYSERİ**

**T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**POLİMER ÇÖZELTİLERİN NEGATİF BASINÇ
ALTINDA, FAZ GEÇİŞ NOKTASI (CROSSING POINT) VE
CİVARINDAKİ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI**

(Yüksek Lisans Tezi)

**Hazırlayan
Ümmügülsüm SEVER**

**Danışman
Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN**

**Aralık 2017
KAYSERİ**

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Adı Soyadı: Ümmügülsüm SEVER

İmza : 

YÖNERGEYE UYGUNLUK

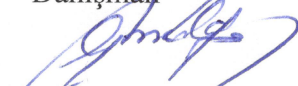
Polimer Çözeltilerin Negatif Basınç Altında, Faz Geçiş Noktası (Crossing Point) ve Civarındaki Global Faz Diyagramları adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan



Ümmügülsüm SEVER

Danışman



Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Fizik Anabilim Dalı Başkanı



Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Prof. Dr. Mustafa Gençaslan danışmanlığında **Ümmügülsüm SEVER** tarafından hazırlanan “**Polimer Çözeltilerin Negatif Basınç Altında, Faz Geçiş Noktası (Crossing Point) ve Civarındaki Global Faz Diyagramları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

14/12/2017

JÜRİ:

Başkan : Prof.Dr. Sait YILMAZ
 Üye : Prof. Dr. Erhan ALBAYRAK
 Üye : Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

[Handwritten signatures of Prof. Dr. Sait YILMAZ, Prof. Dr. Erhan ALBAYRAK, and Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN]

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 19/12/2017 tarih ve 2017/54-02 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



20 / 12 / 2017

[Handwritten signature of Prof. Dr. Mehmet AKKURT]
 Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Bana bu tez çalışma konusunu veren ve çalışmalarım süresince fikir ve tecrübeleri ile bana büyük destek sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN'a içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince FYL-2017-7255 kodlu proje kapsamında sağladıkları destekten dolayı Erciyes Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman bana maddi ve manevi yönden destek olan aileme, annem Aliye SEVER'e, abilerime ve ablalarımın teşekkür ederim. Özellikle ablam Necmiye DİNÇ ve Fatma AKBALIK'a teşekkürlerimi sunarım.

Tanıdığım günden bu yana bana gönülden destekten olan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez, eğitime gönül vermiş babam Mustafa SEVER'e ithafendir...

POLİMER ÇÖZELTİLERİN NEGATİF BASINÇ ALTINDA, FAZ GEÇİŞ NOKTASI (CROSSING POINT) VE CİVARINDAKİ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI

Ümmügülsüm SEVER

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksel Lisans Tezi, Aralık 2017

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

ÖZET

Çoğu araştırmacılar için basınç sadece pozitif bir niceliktir, oysa negatif basınç durumları mevcuttur. Bu durumlar yarı kararlı oldukları için, mevcut ve ulaşılabilir olmalarına rağmen sanki yoklar veya ulaşamazlar gibi hesaplamalarda göz ardı edilmişlerdir. Bu tezde, pozitif ve negatif basınç altında polimer çözeltilerin faz geçiş noktası ve civarındaki kritik çizgilerini ve global faz davranışlarını Flory-Huggins Tompa modelini kullanarak inceledik. Faz geçiş noktası, iki kritik çizginin buluşup yer değiştirdiği karakteristik bir kesişim noktasıdır. Değişik zincir uzunluğu faktörleri ve sistem parametreleri için sonuçlar yoğunluk-yoğunluk (x_1 - x_2), basınç-sıcaklık (P - T) ve sıcaklık-yoğunluk (T - x) düzlemlerinde gösterildi. Ayrıca P - T diyagramları, Scott ve van Konynenburg ikili faz diyagram sınıflandırılmasına göre tartışıldı. Zincir uzunluğu arttıkça faz geçiş noktasının alçak basınç bölgesine doğru kaydığı ve zincir uzunluğu faktörü $r=15$ olduğunda ise negatif basınç bölgesinde yer aldığı bulundu. Ayrıca çizimlerimizin tip II'den tip III'e, tip II'den tip IV'e ve tip IV'den tip II'ye negatif basınç altında faz geçişlerine karşılık geldiği bulundu.

Anahtar Kelimeler: Global faz diyagramları, Negatif basınç durumları, İkili gaz-sıvı karışımları, Kritik çizgiler

GLOBAL PHASE DIAGRAMS UNDER THE NEGATIVE PRESSURE OF POLYMER SOLUTIONS AT AND NEAR THE CROSSING POINTS

Ümmügülsüm SEVER

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, December 2017

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

ABSTRACT

For most researchers, pressure can be only a positive quantity, whereas negative pressure states exist. Since these states are metastable, they are ignored in calculations as if they were not available or inaccessible although they exist and can be accessed. In the thesis, we have investigated the critical lines and global phase behaviors of polymer solutions at the crossing point and around its vicinity by using Flory-Huggins Tompa model, for positive and under the negative pressure, values. The crossing point is a characteristic intersection point at which two critical lines meet and exchange branches. The results are displayed for various chain length factors and system parameters in the density-density (x_1 - x_2), pressure-temperature (P - T) and temperature-density (T - x) planes. Furthermore, the P - T diagrams are discussed in accordance with the Scott and van Konynenburg binary phase diagram classification. We have found that the crossing point shifts to the low pressure region as the chain length increases and it is found in the negative pressure region when the chain length factor becomes $r = 15$. We have also found that our plots correspond to the phase transitions from type II to type III, from type II to type IV, from type IV to type II under the negative pressure region.

Keywords: Global phase diagrams, Negative pressure states, Binary gas-liquid mixtures, Critical lines

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	iv
ÖZET	v
ABSTRACT.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	x
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xii
ŞEKİLLER LİSTESİ	xiii

1.BÖLÜM

GİRİŞ	1
-------------	---

2.BÖLÜM

KARIŞIMLAR

2.1. Karışımlar Hakkında Genel Bilgi.....	5
2.2. İdeal Çözeltiler	7
2.3. Polimerler ve Polimer Çözeltiler	8
2.3.1. Polimerler.....	8
2.3.2. Polimer Çözeltiler.....	9
2.4. Homojen Bir Karışımın Termodinamik Bağlantıları.....	11
2.5. Negatif Basınç Kavramı.....	14

3.BÖLÜM

KRİTİK ÇİZGİLER VE İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARININ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI

3.1. Tek Bileşenli Bir Sistemin Faz Diyagramı ve Bunun Değişik Düzlemlerden Görünümü.....	17
3.2. Gibbs Faz Kuralı.....	19

3.3. İkili Gaz-Sıvı Karışımlarının Global Faz Diyagramlarının Sınıflandırılması .	21
3.3.1. Tip I Faz Davranışı	24
3.3.2. Tip II Faz Davranışı	28
3.3.3. Tip III Faz Davranışı	30
3.3.4. Tip IV Faz Davranışı.....	34
3.3.5. Tip V Faz Davranışı	33
3.3.6. Tip VI Faz Davranışı.....	34
3.4. Faz Diyagramlarında Özel Noktalar ve Faz Geçiş Durumları.....	36
3.4.1. Üçlü Kritik Nokta	38
3.4.2. Çift Kritik Uç Nokta	40
3.4.3. Matematiksel Çift Nokta	42

4.BÖLÜM

ÜÇ DURUMLU İKİLİ KARIŞIMLARIN GLOBAL FAZ DAVRANIŞLARINI ELDE ETMEK İÇİN BAZI DURUM DENKLEMLERİ

4.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli	46
4.2. van der Waals Durum Denklemi	48
4.3. Polimer Çözeltiler için Flory-HugginsTompa Modeli	50
4.4. Modife Edilmiş Tompa Modeli	51
4.5. Modife Edilmiş van der Waals Durum Denklemi.....	53

5.BÖLÜM

POLİMER ÇÖZELTİLERİN NEGATİF BASINÇALTINDA FAZ GEÇİŞ NOKTASI (CROSSİNGPOINT) VE CİVARINDAKİ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI

5.1. Negatif Basınç ve Polimer Çözeltilerin Global Faz Diyagramları.....	55
5.2. Hesaplama Detayları.....	55
5.2.1. Serbest Enerji ve Durum Denklemi.....	56

5.2.2. Kritik Çizgilerin Hesaplanması	57
5.2.3. Faz Diyagramlarında Kullanışlı Özel Referans Noktaları	60
5.3. Faz Geçiş Noktası ve Civarında Faz Davranışları	61
5.3.1. Faz Geçiş Noktasında Davranışlar	63
5.3.2. Faz Geçiş Noktasından Negatif Sapmada Davranışlar	64
5.3.3. Faz Geçiş Noktasından Pozitif Sapmada Davranışlar	65

6. BÖLÜM

SONUÇ VE TARTIŞMA.....	69
KAYNAKLAR	74
ÖZGEÇMİŞ.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

x	: Konsantrasyon (mol-kesri)
P_1	:Çözücünün (bileşen 1'in) gerçek buhar basıncı
P_1^0	:Saf çözücünün buhar basıncı
n_1	:Bileşen 1' in çözeltideki mol sayısı
n_2	: Bileşen 2'nin çözeltideki mol sayısı
$\Delta\Gamma$	: Ağırlık faktörü
S	:Entropi
Ψ_1	: Çözücü konsantrasyonu
Ψ_2	: Çözünen konsantrasyonu
ΔH	: Karışma entalpisi
E	: Sistemin enerjisi
F	: Helmholtz serbest enerjisi
H	: Entalpi (ısı fonksiyonu)
G	: Gibbs serbest enerjisi
Λ_i	: Sistemin durumunun bazı fonksiyonları
N	: Parçacık sayısı
μ	:Kimyasal potansiyel
T	:Fazların ortak sıcaklığı
P	: Fazların ortak basıncı
r	: Faz sayısı
U	: İç enerji
w_1	: Bileşen 1 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametresi
w_2	: Bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametresi
w_{12}	: Bileşen 1 ve bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerji parametresi
r	: Bileşen 2' in molekül büyüklük faktörü
u_1, u_2 ve u_0	: Etkileşme enerjisi parametreleri
ρ	: Yoğunluk
C_1	: Saf bileşen 1'in kritik noktası
C_2	: Saf bileşen 2'nin kritik noktası

C_0 : Boşluklardan arınmış örgü noktası

C_u : Kritik çizginin kararsız kolu



ÇİZELGELER LİSTESİ

Tablo 6.1a: Değişik zincir uzunlukları için faz geçiş noktasında ($\Delta=0.0$) kritik çizgiler ve faz davranış tipleri.....	70
Tablo 6.1b: Değişik zincir uzunluları için faz geçiş noktasında sapma durumunda kritik çizgiler ve faz davranış tipleri.	71
Tablo 6.1c: Değişik zincir uzunluları için faz geçiş noktasında sapma durumunda kritik çizgiler ve faz davranış tipleri.	72



ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil-2.1.	Raoult Kanununun gösterilimi.....	8
Şekil-2.2.	Bir polimer çözeltisinin sıvı örgü teoreminin şematik gösterimi.	10
Şekil-2.3.	Pozitif ve negatif Poisson Oranına sahip malzemelerin çekme ve basınç altındaki şekil değiştirmeleri.	15
Şekil-3.1.	Tek bileşenli sistemin P - V - T grafiğinin P - V ve P - T izdüşümleri.....	18
Şekil-3.2.	van Konynenburg ve Scott'un sınıflamasına göre altı temel akışkan faz davranışı tipi.	23
Şekil-3.3.	Tip I karışımlar için altı olası sürekli kritik eğri türü. Katı fazlar gösterilmemektedir.	24
Şekil-3.4.	Maksimum basınçlı azotrop ile Tip II faz davranışı.	26
Şekil-3.5.	Minimum basınçlı azotrop ile Tip I faz davranışı.	26
Şekil-3.6.	Bir Bancroft noktası (B) olan ve çift azeotropik gösteren Tip I karışım. Her iki azeotropik eğri de bitiş noktasında sona erer	27
Şekil-3.7.	Yüksek basınçla karışmazlık da dahil olmak üzere Tip I faz davranışı. Bu faz davranışı Tip VI faz davranışının özel bir şekli olarak kabul edilir.	27
Şekil-3.8.	Tip II karışımlarında üç olası kritik eğri türü.	29
Şekil-3.9.	Minimum basınçlı azotrop da dahil olmak üzere Tip II faz davranışı gösteren ikili karışım	30
Şekil-3.10.	Tip II HA faz davranışı gösteren ikili karışım.....	30
Şekil-3.11.	Tip III karışımları için dört olası durum	31
Şekil-3.12.	Heteroezotropi ile Tip III faz davranışı	31
Şekil-3.13.	Tip IV faz davranışı	32
Şekil-3.14.	Tip V faz davranışı	33
Şekil-3.15.	Tip VI faz davranışının dört olasılığı. Diyagram c, Tip I faz davranışının özel bir formu olarak da görülebilir	35

Şekil-3.16.	P - T projeksiyonlarında gösterilen ikili sıvı faz davranışının evrimi	36
Şekil-3.17.	van Laar noktasının etrafındaki global faz diyagramında II, III, IV ve IV * bölgeler. Bu şematik diyagram ölçeğe göre çizilmemiştir	37
Şekil-3.18.	P - T düzlemindeki üçlü kritik noktası. Üçlü kritik noktasına sahip bir P - T projeksiyonunun Tip I ve Tip V davranışı arasındaki geçiş halini oluşturduğu gösterilmiştir	40
Şekil-3.19.	P - T düzlemindeki ÇKUN. Bir ÇKUN'nın bir P - T projeksiyonunda Tip III ve Tip IV faz davranışı arasındaki geçiş durumunu oluşturduğu gösterilmiştir	41
Şekil-3.20.	Matematiksel bir çifte nokta içeren bir P - T projeksiyonunun şematik çizimi	43
Şekil-3.21.	van Laar noktası ile ikili bir karışımın kritik eğrilerinin şematik P - T projeksiyonu	44
Şekil-3.22.	P - T düzleminde ikinci tür MÇN. İkinci türden bir MÇN'ye sahip bir P - T projeksiyonunun, Tip VI faz davranışının iki farklı formu arasındaki geçiş hali oluşturduğu gösterilmiştir	45
Şekil-4.1.	Üç durumlu iki bileşenli örgü-gaz modelinin şematik gösterimi	47
Şekil-4.2.	Flory-Huggins Tompa modelinin şematik gösterimi.....	50
Şekil-4.3.	Modife edilmiş Tompa modelinin şematik gösterimi.....	52
Şekil-5.1.	Faz geçiş noktasında ($\Delta = 0$) $x_1 - x_2$; P - T ve T - x düzleminde kritik çizgiler. Kırmızı çizgiler kararsız kısımlardır. Enerji parametreleri $u_1 = -4$, $u_2 = 8 - \Delta$ ve $u_0 = (8 - \Delta)\sqrt{r}$ 'dir. Zincir uzunlukları a) $r = 1$; b) $r = 2$; c) $r = 4$ ve d) $r = 9$	63
Şekil-5.2.	Faz geçiş noktasından negatif sapmayı ($\Delta = 0,1$) göstermesi dışında Şekil-5.1 ile aynıdır	64
Şekil-5.3.	Faz geçiş noktasından pozitif sapmayı ($\Delta = -0,1$) göstermesi dışında Şekil-5.1 ile aynıdır	65

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerlerin insan hayatında kullanım alanının olmadığı bir yer yok gibidir. Doğal kauçuk yerine sentetik kauçuk; yün, ipek gibi doğal fiberlerin yerine yapay fiber kullanımı, sadece elli yıl gibi kısa bir geçmişi olan polimer araştırmalarının bir sonucudur ki bu örnekleri çoğaltmak mümkündür. Keza, plastikler ve naylonun, mutfak eşyalarından en son teknoloji ulaşım ve bilişim vs. araçlarına kadar kullanılmadığı yer yoktur. Dolayısıyla kimya mühendisleri, fizikçiler ve fizikokimyacılar, polimerler ve polimer karışımlar üzerine gerek teorik gerekse deneysel çalışmalara daha fazla mesai harcamaktadırlar. Polimer karışımların global faz davranışları ve faz geçişleri, polimer bilimi ve mühendisliğinde çok önemli rol oynar. Polimer ayrıştırması, gerek klasik ve gerekse modern metotlarla, mesela sıcaklık kontrollü kısmî kristalleşmiş polimer üretimi/eldesi için temel bir özelliktir. Faz davranışları, polimer malzemenin morfolojisini, mekaniksel özelliklerini vs. belirler. Bu nedenle polimer ve polimer karışımların global faz davranışlarının bilinmesi elzemdir.

Bu yüzyılın başlarında, non-elektrolit sıvılar ve bunların karışımlarının gaz-sıvı, sıvı-sıvı ve hatta gaz-gaz faz ayrışmaları deneysel olarak gözlemlendiği halde, teorik olarak incelenmeleri son zamanlara kadar kapsamlıca yapılamamıştır. Zira, teorik olarak bu faz ayrışmaları ve bunların ara geçişleri kritik çizgiler ile tespit edilebilmektedir. Fakat kritik çizgileri elde etmek için gerekli denklemlerin çözümü çok zor olmaktadır. Son zamanlarda hızlı ve modern bilgisayarların yaygınlaşması ile de bu alandaki teorik çalışmalar hızlanmıştır. Dikkate değer ilk çalışma, Scott ve van Konynenburg [1] tarafından yapılmış ve bu araştırmacılar ikili gaz-sıvı karışımların kritik çizgilerini ve faz geçişlerini van der Waals durum denklemi ile incelemişler; P - T düzleminde beş tip faz diyagram sınıflandırmasını yapmışlardır. Furman ve arkadaşları [2, 3], örgü-gaz modeli ile van der Waals durum denklemini birleştirerek ikili sıvı karışımların kritik

faz davranışlarını global olarak incelemişlerdir. Neticede, yeni faz davranış tipleri keşfetmişlerdir. Bu davranış tipleri, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasının alt sınıflarına girerler. Daha sonra Rowlinson [4], Scott ve van Konynenburg'un esasen beş grupta yaptığı sınıflandırmanın altı ana grup olduğunu öne sürdü ve literatürlerde bu haliyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Mazur ve arkadaşları [5, 6], Boshkov ve arkadaşları [7, 8], Lennard-Jones molekülleri için Ree durum denklemini kullandılar. Bu araştırmacılar, eşit büyüklükte moleküllerden müteşekkil ikili karışımların global faz diyagramlarını incelediler ve sonuçta Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına yeni alt sınıflar ilave edildi. Meijer ve çalışma arkadaşları [9-13] simetrik örgü-gaz, van der Waals örgü gazı [14-16] ve polimer çözeltiler için Tompa modelinin [10, 17, 18] global faz davranışlarını incelediler. Gençaslan, Keskin ve Meijer [19], polimer çözeltiler için Flory-Huggins teorisini ve örgü-gaz modelini birleştirerek polimer-polimer karışımların faz davranış tipleri arasındaki farkı görmek için Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasını kullandılar. Sengers [20], van der Waals durum denklemini van Laar noktasında kullanarak, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasında görülen Tip IV davranışının elde edilmesini detaylıca vermektedir.

Global faz davranışlarının sistematik incelemeleri, Deiters ve Pegg [21], Kraska ve Deiters [22] tarafından yapıldı. Deiters ve Pegg [21], Redlich-Kwong durum denklemini kullanarak tüm mümkün faz davranış tiplerini incelemişlerdir. Bunların incelemeleri yine Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına dayanır. Kraska ve Deiters [22], benzer hesaplamaları Carnahan-Starling-Redlich-Kwong durum denklemi (CSRK) ile yapmışlardır. van Pelt [23, 24], Simplified-Perturbed-Hard-Chain Theory (SPHCT)'den çıkarılan durum denklemi ile ikili karışımların tüm davranış tiplerini incelemişlerdir. Gençaslan ve arkadaşları [25], üç durumlu örgü-gaz denklemini kullanarak, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasında Tip 6 faz diyagramında görülen kapalı kritik döngüleri incelemişlerdir. Gençaslan [26], yine bu kapalı kritik döngüleri polimer-polimer karışım sistemleri için hesaplamış ve zincir uzunluklarının kapalı kritik döngülere etkisini incelemiştir. Keskin ve Gençaslan [17], sıkıştırılabilir polimer-çözücü sistemlerinin faz davranışlarını açıklamak için Tompa modelini, Gençaslan ve Keskin [18], üç durumları ikili gaz-sıvı örgü modellerinin bir genelleştirmesini yapıp bu genelleştirilmiş durum denklemini kullanarak hem polimer karışım sistemleri için hem de elektrolit ve polarize olmayan ikili karışım sistemlerinin kritik faz diyagramlarını

elde edip Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre tartışmışlardır. Gençaslan ve Keskin [27] polimer-çözücü karışım sisteminin, Gençaslan ve arkadaşları [28, 29], polimer-polimer karışım sisteminin global faz davranışlarını matematiksel çift nokta ve civarında değişik zincir uzunluğu faktörleri için modife edilmiş Tompa modelini kullanarak kapsamlıca incelemişlerdir. Son zamanlarda ise Gençaslan ve Keskin, yine eşit olmayan büyüklükteki moleküllerden meydana gelen ikili karışımların global faz davranışlarını, yine global faz diyagramında özel bir faz geçiş mekanizmasının yer aldığı van Laar noktası ve civarında hem x_1 - x_2 düzleminde [30] hem de birleştirilmiş P^* - T^* - x düzleminde [31] incelemişlerdir. Gerek Meijer ve arkadaşları ve gerekse Gençaslan ve arkadaşları sonuçları, zaman zaman mol-kesirleri düzleminde zaman zaman da basınç-sıcaklık düzleminde ifade etmişlerdir.

Polimer karışımlarında, özellikle kritik ve süperkritik bölgede davranışlarının çok iyi bilinmesi gerekir. Kritik ve süperkritik bölgedeki polimer karışımların global faz davranışları, global faz uzayındaki (enerji parametreleri uzayı) her bir bölge için hala tam tatminkar olmasa da birçok farklı durum denklemi kullanılarak üzerinde çok çalışılmıştır ve çalışılmaktadır. Ancak bütün bu çalışmalarda negatif basınç bölgesi ele alınmamıştır. Bu tezde ise, Tompa modeli [10, 32] kullanılarak, “kesişim noktası” (crossing point) [10, 17] ve civarındaki [27] global faz davranışları, negatif basınç [33, 34-37] altında da araştırılacaktır.

Global faz davranışlarını analiz etmenin en iyi yolu, karışım sisteminin kritik çizgilerini elde etmektir. Bunun için ise uygun bir durum denkleminin (modelin) ve dolayısıyla sistemin serbest enerjisinin ve ileri dereceden türevlerinin hesaplanması gerekir. Öyle ki kritik çizgilerin kararlı, kararsız kolları da tespit edilebilsin. Öte yandan faz geçişleri için, enerji parametreleri uzayında (global faz diyagramı) uygun bölge, en ince ayrıntısına kadar taranmalıdır. Global faz diyagramlarında, polimer çözeltiler için matematiksel çift nokta aynı zamanda bir üçlü kritik noktadır ki bu bir faz geçiş mekanizmasının yer aldığı önemli bir noktadır [10, 17, 27, 38]. Kesişim noktası veya geçiş noktası olarak adlandırabileceğimiz bu özel nokta civarında birçok faz davranış tipi gözlenir. Polimer çözeltilerin kritik çizgileri ve global faz davranışları negatif basınç bölgesi de hesaba katılarak, polimer çözeltiler için Tompa modeli [10, 32] ile kesişim noktası ve civarında değişik zincir uzunluğu faktörleri için, mol-kesirleri (x_1 - x_2) düzleminde, basınç-sıcaklık (P - T) düzleminde ve sıcaklık-yoğunluk (T - x) düzleminde

kapsamlıca elde edilecektir. Bunun için, önce polimer-çözücü sisteminin serbest enerji ifadesi yazılacak ve daha sonra analitik hesaplamalara geçilecektir. Global faz diyagram davranışları, sistemin kritik çizgileri elde edilip bunların topolojisine göre belirlendiğinden dolayı, analitik hesaplamalar yapıldıktan sonra uygun bir bilgisayar programı geliştirilerek kritik çizgiler için nümerik hesaplamalara geçilecektir. Mol-kesirlerinin fonksiyonu olarak elde edilen nümerik değerler kullanılarak basınç ve sıcaklık elde edilecektir. Daha sonra bu değerler, uygun bir grafik programına aktararak yukarıda bahsedilen düzlemlerde faz diyagramları çizilecektir. Değişik zincir uzunluğu faktörleri ve değişik enerji parametreleri için faz diyagramlarının durumu Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre tartışılacaktır. Böylece polimer çözeltilerin global faz diyagram davranışları üzerinde yapılan çok sayıdaki çalışmalara, bu tezde elde edeceğimiz negatif basınç bölgesindeki davranış tiplerinin de eklenmesiyle bu alanda gerek teorik gerekse deneysel olarak çalışmalara önemli katkı yapacağını düşünüyoruz.

Özetle bu tezde, polimer-çözücü karışım sistemlerinin global faz davranışları, Tompa modeli kullanılarak, değişik zincir uzunluğu faktörleri için faz geçiş noktası ve civarında negatif basınç [33, 34-37] bölgesi de hesaba katılarak incelenecektir. Sonuçlar, mol-kesirleri (x_1 - x_2) düzleminde, basınç-sıcaklık (P - T) düzleminde ve sıcaklık-yoğunluk (T - x) düzleminde ifade edilecek ve Scott ve van Konynenburg [1] ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışılacaktır.

Giriş kısmı olan Bölüm 1'den sonra Bölüm 2'de karışımlar hakkında genel bilgiler, polimerler ve polimer çözeltiler ve homojen bir karışımın termodinamik bağıntıları incelenecektir. Bölüm 3'te kritik çizgiler ve ikili gaz-sıvı karışımlarının global faz diyagramları hakkında bilgi verilecektir. Bölüm 4'te üç durumlu ikili karışımların global faz davranışlarını elde etmek için bazı durum denklemleri incelenecektir. Bölüm 5'te polimer çözeltilerin pozitif ve negatif basınç altında faz geçiş noktası (crossing point) ve civarındaki global faz diyagramları incelenecek ve son bölüm olan Bölüm 6'da ise sonuç ve tartışma yer alacaktır.

BÖLÜM 2

KARIŞIMLAR

2.1. Karışımlar Hakkında Genel Bilgi

Karışım, birden fazla maddenin kimyasal özelliklerini kaybetmeyecek şekilde bir araya gelmesiyle oluşan maddeler topluluğudur. Karışımları oluşturan maddelere ise bileşen denir. Bileşenler, saf madde olan element ya da bileşikten oluşurlar. Karışımlar ise saf madde değildirler.

Karışımlar, homojen ve heterojen olmak üzere ikiye ayrılır. Karışımların homojen veya heterojen olduğu, element yüzdelerini veren kimyasal analiz ve faz yüzdelerini veren faz analizi yapılarak belirlenebilir. Faz, yoğun parametre özelliği gösteren değişkenlerin her bir noktasının aynı olduğu sistem bölgeleridir, sıcaklık, yoğunluk, kırılma indisi gibi maddenin toplam kütesinden bağımsızdır.

Homojen karışımlar bir fazlı, heterojen karışımlar ise çok fazlı karışımlardır. Homojen karışımlar, karışımın her yerinde aynı özelliği gösterip tek bir madde gibi davranır. Heterojen karışımlar ise karışımın farklı bölgelerinde farklı özellik gösterip birçok madde gibi davranan ve içindeki taneciklerin gözle görülebildiği karışımlardır.

Karışım ister homojen olsun ister heterojen, karışımdaki bileşen sayısı sistem ile ortam arasındaki madde alışverişi veya kimyasal tepkime ile değişebilir. Kapalı bir sistemde ki bileşen sayısı sıcaklıkla faz sayısı ise hem sıcaklık hem de basınçla değiştirilebilir. Ayrıca homojen karışımlara özel olarak çözeltide de denir. Çözeltiler, iki ya da daha fazla maddenin herhangi bir oranda bir araya gelerek oluşturdukları homojen karışımlardır. Çözeltiler çözücü ve çözünen olarak incelenir, bir çözeltiyi oluşturan maddelerden genellikle çok olanına çözücü, az olanına da çözünen denir. Doğada birçok

çözücü ve çözünen madde vardır. Bilinen en iyi çözücü sudur; bir çok katı, sıvı ve gaz maddeler suda çözünebilirler.

Bir çözeltiyi tanımlayabilmek için, çözeltiyi oluşturan bileşenleri ve bağıl miktarlarını bilmek gerekir. Bir maddenin bağıl miktarına bu maddenin konsantrasyonu denir. Beş önemli konsantrasyon birimi vardır bunlar; mol-kesri, molalite, molarite, formalite ve normalitedir. Mol- kesri, çözünen- çözücü moleküllerinin arasındaki bağıl sayılarındaki bağıntıyı belirttiği için tez çalışmasında konsantrasyon birimi olarak mol- kesri birimini kullanacağız.

Mol-kesri, çözeltideki bir bileşenin mol sayısının, toplam mol sayısına oranı olarak tanımlanır ve x ile gösterilir.

Örneğin a ve b bileşenlerinden oluşan bir çözeltideki

$$a \text{ bileşeni için mol - kesri, } x_a = \frac{n_a}{n_a + n_b}$$

$$b \text{ bileşeni için mol - kesri, } x_b = \frac{n_b}{n_a + n_b}$$

şeklindedir. Burada n_a ve n_b , sırasıyla bileşen a ve bileşen b 'nin mol sayılarıdır. Bu çözeltideki bileşenlerin mol kesirleri toplamı 1'dir, yani

$$x_a + x_b = 1$$

olacaktır. Genel olarak ifade edecek olursak $n_1, n_2, \dots, n_i$ sırasıyla, bileşen 1, bileşen 2, ..., bileşen i 'nin mol sayıları olmak üzere x ile gösterilen konsantrasyonlar (mol kesirleri),

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

şeklinde yazılır. Bütün mol-kesirlerin toplamı ise

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

olacaktır ki bu normalizasyon şartı olarak bilinir.

2.2. İdeal Çözeltiler

Moleküler arası çekim kuvvetleri hemen hemen aynı büyüklükte olan moleküller geliş güzel dağılırlar. Bunun sonucunda ise homojen karışım ya da çözelti oluşur. Bu çözeltilerin özellikleri bileşenlerinin özelliklerine bakılarak tahmin edilebilir. Bu tür çözeltilere ideal çözelti denir.

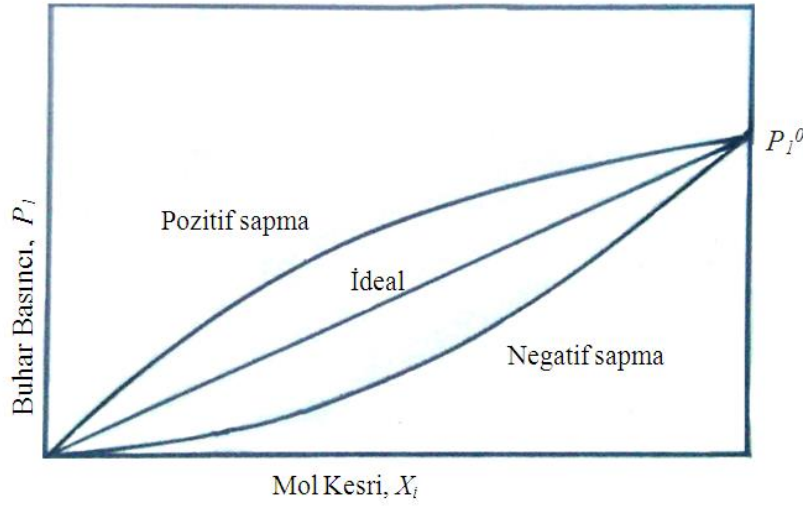
Çözeltilerin buhar basınçları ile konsantrasyonları arasındaki bağıntı ilk kez M. Raoult tarafından araştırılmıştır. Uçucu bir çözücü ile uçucu olmayan bir çözünenen oluşan bir çözeltide, çözücünün buhar basıncının, çözünenin konsantrasyonuna bağlı olduğu deneylerle bulunmuştur. Bileşenler arasında herhangi bir ısı alışverişi olmadığı için buhar basıncı ile konsantrasyon arasında ki bağıntı oldukça basittir. Bu çözeltilerde, çözücünün buhar basıncı mol-kesri ile orantılıdır ve bu orantı sabiti saf çözücünün buhar basıncı olup aşağıdaki gibi

$$P_{\text{çözücü}} = P_1 = P_1^0 x_1$$

$$P_1 = P_1^0 \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \quad (2.1)$$

olur. Bu denklemde P_1 , çözücünün (bileşen 1'in) gerçek buhar basıncı; P_1^0 , saf çözücünün buhar basıncı; x_1 , bileşen 1'in mol-kesri; n_1 ve n_2 bileşen 1 ve 2'nin çözeltideki mol sayılarıdır.

Buradan anlaşıldığı gibi Raoult Kanunu, bir çözeltinin buhar basıncı, çözücünün saf haldeki buhar basıncı ile mol-kesrinin çarpımına eşittir. Böylece $P_1 = P_1^0 x_1$ bağıntısına Raoult Kanunu denir. Buhar basıncının (2.1) denklemine göre konsantrasyona bağlı olduğu her çözeltiye de ideal bir çözeltidir. Bundan dolayı, Raoult Kanununa uyan her çözelti de ideal bir çözeltidir.



Şekil-2.1. Raoult Kanununun gösterilimi.

Şekil-2.1.'de görüldüğü gibi çözünen maddenin konsantrasyonu yükseldikçe çözücünün buhar basıncıda ideal olmaktan çıkar ya pozitif sapma ya da negatif sapma gerçekleşir. Seyreltik ve bir kısım derişik çözeltiler, Raoult Kanuna en iyi şekilde uyarlar. Bu türde ki çözeltilerde çözücü ve çözünen moleküller arasındaki etkileşim, her iki maddenin kendi molekülleri arasındaki etkileşimle aynıdır.

2.3. Polimerler ve Polimer Çözeltiler

2.3.1. Polimerler

Polimerler, monomer denilen küçük moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan büyük moleküllerdir. Bir benzetme yapacak olursak, monomer birer vagondur ve birçok vagonun birleşmesinden oluşan tren ise polimerdir diyebiliriz.

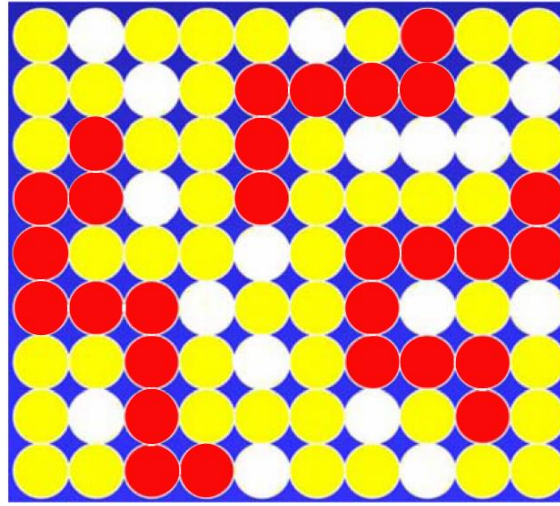
Polimerler düşük üretim maliyetleri, kolay şekil almaları ve amaca uygun üretilibilmeleri nedeniyle her alanda yaygınlaşmıştır. Polimerlerin insan hayatında kullanım alanının olmadığı bir yer yok gibidir. Doğal kauçuk yerine sentetik kauçuk; yün, ipek gibi doğal fiberlerin yerine yapay fiber kullanımı, sadece 50 yıl gibi kısa bir geçmiş olan polimer araştırmalarının bir sonucudur ki bu örnekleri çoğaltmak mümkündür. Keza, plastikler ve naylonun, mutfak eşyalarından en son teknoloji ulaşım ve bilişim vs. araçlarına kadar kullanılmadığı yer yoktur. Dolayısıyla kimya mühendisleri, fizikçiler ve fizikokimyacılar, polimerler ve polimer karışımlar üzerine

gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarla daha fazla mesai harcamaktadırlar. Polimer karışımların global faz davranışları ve faz geçişleri polimer bilimi ve mühendisliğinde çok önemli rol oynar. Polimer ayrıştırması, gerek klasik ve gerekse modern metotlarla, mesela sıcaklık kontrollü kısmî kristalleşmiş polimer üretimi/eldesi için temel bir özelliktir. Faz davranışları, polimer malzemenin morfolojisini, mekaniksel özelliklerini vs belirler. Özetle, polimer ve polimer karışımların global faz davranışlarının bilinmesi gereklidir.

2.3.2. Polimer Çözeltiler

Polimer çözeltilerde, polimerler çözünme parametrelerine ve moleküler etkileşimlere bağlıdır. Çözünme kabiliyeti ise, moleküller arası ve molekül içi etkileşimlere bağlıdır. Çözünmüşü polimer olan çözelti, eğer polimerin moleküler ağırlığı yüksekse, ideallikten çok büyük sapmalar gösterir. Son derece seyreltik bir polimer çözelti ideallik kanununa bir asimptotik limit dâhilinde yaklaşır [39].

Bir polimer çözeltide, polimer çözücü etkileşim kuvvetleri, polimer zincirleri arasındaki etkileşim kuvvetlerini koparabilirse, arası açılmış olan polimer zincirlerinin içine yerleşir ve orada dağılmaya başlar, sonuçta karışım çözelti halini alır. Polimer çözeltilisinin sıvı örgü teorisine göre şematik gösterimi Şekil-2.2.'de görülmektedir. Şekilde görüldüğü gibi polimer zincirlerinin birbirine bağlı olmalarına rağmen çözücü moleküller arasında dağılmış ve çözünmüştür. Çözünme sırasında hacimsel değişimin olmadığı kabul edilir. Bu da Flory-Huggins teoresinin diğer bir varsayımı olan monomerlerin çözelti içinde düzenli bir şekilde dağıldığı ve monomerlerin fiziksel dalgalanmaya uğramadığı, ortalama alan teorisidir. Bu teori, monomerlerin birbirleriyle hiçbir etkileşimde olmadıklarını gösterir.



Şekil-2.2. Bir polimer çözeltisinin sıvı örgü teoresine göre şematik gösterimi [39].

Çözelti, N_1 tane A gibi çözücü moleküllerden ve rN_2 tane B gibi polimer molekülünden oluşsun. Burada r , B moleküllerinden polimer oluşturan zincir sayısıdır. A ve B molekülleri, Flory-Huggins yaklaşımında olduğu gibi $N=N_1+rN_2$ kadar örgü noktaları işgal etsinler. Bu durumda karışımın entropisini elde etmek için N_1 tane çözücü molekül, rN_2 tane çözünen polimer molekülleri, N tane toplam örgü noktalarını işgal etsin. Böylece, çözücü moleküllerinin ve çözünmüş moleküllerinin örgü noktası işgal durum sayıları,

$$\Delta\Gamma_1 = \left(\frac{N_1}{N_1 + rN_2} \right) N_1 \quad \Delta\Gamma_2 = \left(\frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right) N_2 \quad (2.2)$$

olmak üzere sistem için ağırlık faktörü,

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a$$

şeklindedir. Buradan $1/k_B$ cinsinden entropi

$$S = -\ln\Delta\Gamma$$

$$S = -\ln \left[\left(\frac{N_1}{N_1 + rN_2} \right) N_1 \left(\frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right) N_2 \right] \quad (2.3)$$

$$S = - \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N_1 + rN_2} \right) + N_2 \ln \left(\frac{rN_2}{N_1 + rN_2} \right) \right] \quad (2.4)$$

şeklinde hesaplanır. Eğer,

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

olmak üzere düzenleme yaparsak entropi,

$$S = -(N_1 \ln \varphi_1 + N_2 \ln \varphi_2) \quad (2.5)$$

şeklini alır ki burada φ_1 ve φ_2 sırasıyla çözücü ve çözünmüşün hacim konsantrasyonlarıdır.

Denklem (2.5) ideal polimer çözeltisi için sağlanmalıdır ve ideal durumda ΔH karışma entalpisi sıfır olmalıdır. İdeallikten sapmalar olduğu vakit Denklem (2.5) ve $\Delta H=0$ şartı geçersiz olur [39].

2.4. Homojen Bir Karışımın Termodinamik Bağlılıkları

Özdeş moleküllerden oluşmuş, sistem boyunca T sıcaklığı ve P basıncı sabit olan sistem dengededir. Termodinamiğin dört temel denklemi, hacim ve entropi gibi çok geniş parametrelerden oluşan fonksiyon birinci dereceden homojen olmalıdır.

Oluşan sistemin enerjisini (E), entropisi (S), hacmi (V) ve parçacık sayısı (N) olan bir fonksiyon olarak ifade edersek,

$$E = E(S, V)$$

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \quad (2.6)$$

şeklinde olmalıdır. Burada entropi, hacim ve parçacık sayısı birinci dereceden en genel homojen bir fonksiyondur.

Helmholtz serbest enerjisi (F); parçacık sayısı, hacim ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Sıcaklık sabit ve hacim geniş parametre olduğu için oluşan fonksiyon,

$$F = F(V, T)$$

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right) \quad (2.7)$$

şeklindedir.

Isı fonksiyonu, yani H entalpisi; parçacık sayısı, basınç ve entropinin bir fonksiyonudur. Oluşan fonksiyon ise

$$H = H(S, P)$$

$$H = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right) \quad (2.8)$$

şeklindedir.

Son olarak termodinamik potansiyel G (Gibbs serbest enerjisi); parçacık sayısı, basınç ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak

$$G = G(P, T)$$

$$G = Nf(P, T) \quad (2.9)$$

şeklindedir. Burada bazı durumlara da dikkat edilmelidir; sistemin durumunu ifade eden hacimden başka λ_i gibi parametreler de bulunursa sistemin enerjisinin diferansiyeli, λ_i 'nin diferansiyeli ($d\lambda_i$) orantısında artırılmalıdır, yani

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (2.9.a)$$

olmalıdır. Burada Λ_i , sistemin durumunun bazı fonksiyonlarıdır. Buradan serbest enerji, termodinamik potansiyel ve entalpisinin diferansiyeli, sırasıyla,

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (2.9.b)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (2.9.c)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (2.9.d)$$

olarak elde edip termodinamiğin dört temel denklemini göstermiş oluruz.

Başlangıçta parçacık sayısı N , bağımsız değişken olup burada genel termodinamik diferansiyel denklemlerdeki $d\lambda$ 'ya karşılık gelir. Genel termodinamik diferansiyel

denklemlerimiz dN ile orantılı artacaktır, yani yukarıdaki dört temel termodinamik diferansiyel denklem,

$$dE = TdS - PdV + \mu dN \quad (2.10.a)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN \quad (2.10.b)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN \quad (2.10.c)$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (2.10.d)$$

şeklinde gösterilir. Burada μ , kimyasal potansiyel olup

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, N} = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T} = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P} \quad (2.11)$$

şeklinde yazılabilir.

Buraya kadar özdeş moleküllerden oluşan sistemi ele aldık. Şimdi ise farklı ve birden çok moleküllerin oluşturduğu sisteme bakalım. Bu sistem, birden fazla maddenin tüm karışım türlerini kapsar. Sistem, tam denge durumunda iken bileşen sayısı, madde sayısı olarak keyfi tayin edilebileceği gibi tüm termodinamik nicelikler de tayin edilebilir. Sistemdeki farklı maddeler kendi aralarında kimyasal reaksiyona girerse, bağımsız bileşen sayısı sistemdeki farklı maddelerin sayısı ile aynı olmayabilir. Bu da bize sistemin kısmi dengede olduğunu gösterir. Ayrıca, termodinamik niceliklerin tespiti için de madde miktarlarının bilinmesi gereklidir [40].

Daha önce elde edilen denklemleri karışımlar için genelleştirmek kolaydır. Termodinamik denklemler, geniş (extensive) değişkenler, farklı parçacık sayısı ve hacim, cinsinden birinci dereceden homojen bir fonksiyon olmalıdır. Parçacık sayısına göre termodinamik potansiyellerinden birinin türevi olarak tek bir kimyasal potansiyel kavramı yerine karışımın her bir bileşeni için μ_i kimyasal potansiyeli vardır ki bunlar N_i parçacık sayısına göre termodinamik potansiyelin türevidir. Bu duruma uygun olarak (2.10a,...,d) denklemleri μdN ile $\sum_i \mu_i dN_i$ değiştirilmelidir. Örneğin dG diferansiyeli,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.12)$$

ve kimyasal potansiyel

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} \quad (2.13)$$

şeklini alır. N_i 'ye göre G , birinci dereceden homojen bir fonksiyondur. Bu yüzden kimyasal potansiyel, bu değişkenlere göre sıfırıncı dereceden bir fonksiyon olması gerekir.

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

$$G = \sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i \quad (2.14)$$

şeklini alır ve bu $G=N\mu$ formülünün genel halidir.

Ω potansiyeli ise

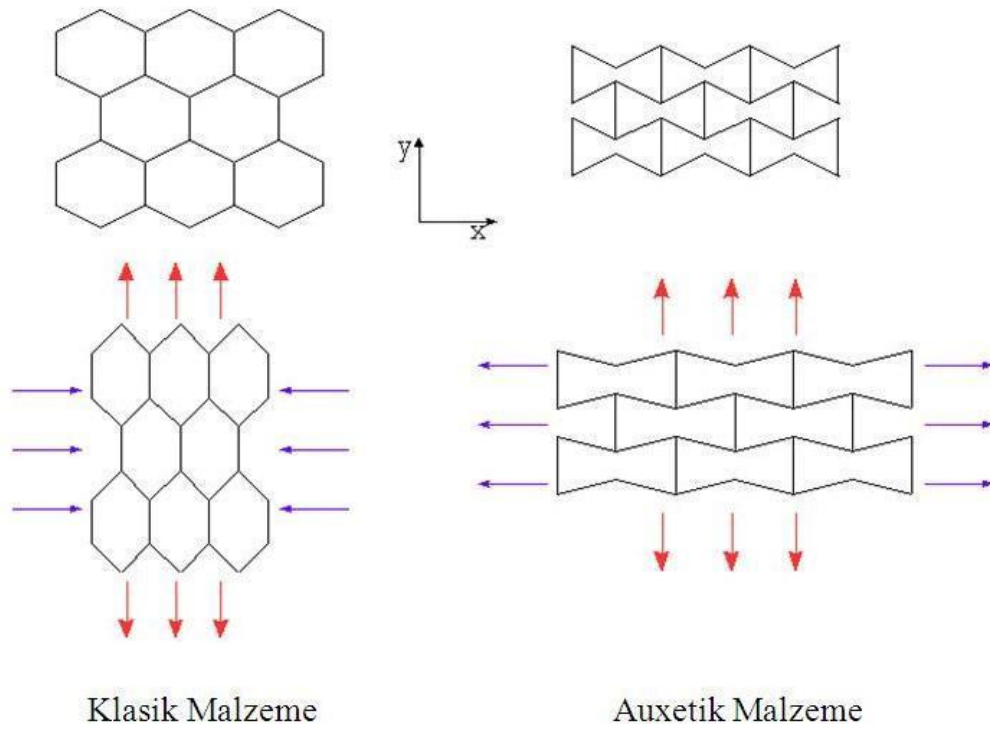
$$\Omega = F - \sum_i \mu_i N_i \quad (2.15)$$

şeklinde yazılır ki $\Omega=-PV$ 'dir. Denklem (2.15)'te P basıncı, sistemin değişik kesimlerinde farklı değerler alırsa bir dış alan içindeki sistemler için geçerli olmaz.

2.5. Negatif Basınç Kavramı

Basıncın genellikle her zaman pozitif bir nicelik olduğu düşünülse de evrenin başlangıcından bu yana negatif basınç durumu vardır ve bunlar Huygens'den beri incelenmiştir. Bu durumlar yarı-kararlı (metastable) durumlardır ve bu nedenle yanlışlıkla hesaplamalardan atılmış; mevcut ve ulaşılabilir durumlar olmalarına rağmen sanki mevcut değillermiş veya erişilemeyen durumlarmış gibi deneysel çalışmalarda da ihmal edilmişlerdir. Son zamanlardaki teoriler, normal materyallerin de (özel bir yapıya sahip olmadan da) negatif basınç altında “auxetic” olabileceğini, yani negatif Poisson oranına sahip olabileceklerini önermektedir.

Fransız bilim adamı Simeon Denis Poisson tarafından ortaya atılan ve kendi adını taşıyan Poisson oranı günümüzde çoğu mühendislik alanında malzemenin yapısını belirlemeye yarayan önemli özelliklerden biridir. Poisson oranı kısaca, bir malzemede, kuvvet uygulanan yöndeki kısalma miktarı ile diğer yöndeki uzama miktarı arasındaki orandır. Yani, bir malzemedeki enine kısalmanın boyuna uzamaya oranıdır. Bu oran pozitif ve negatif olabilir. Çoğu malzeme pozitif Poisson oranına sahipken yakın geçmişte bazı negatif Poisson oranına sahip doğal ve yapay malzemeler (auxetic materyal olarak da bilinirler) bulunmuştur. Poisson oranı, elastik eşyönlü (izotropik) malzemeler için teorik olarak -1 ile 0.5 arasında değişmektedir. Lastik ve kauçuk gibi elastik malzemelerde oran pozitif yönde artarken daha katı malzemelerde sıfıra yakındır [41].



Şekil-2.3. Pozitif ve negatif Poisson oranına sahip malzemelerin çekme ve basınç altındaki şekil değiştirmeleri [42].

Auxeticity, genellikle malzemelerin bazı özel geometrik yapısından kaynaklanır. Ancak bazı teorik sonuçlar, malzemenin bazı koşullarda yapısıyla ilgili herhangi bir özel gereksinimi olmadan auxetik olabileceğini göstermektedir [43, 44]. Bu teoriler, basınç negatif olduğunda sıradan malzemelerin de negatif Poisson oranına sahip olabileceğini,

yani auxetik malzeme olabileceklerini öngörür. A. R. Imre [45, 46], katı ve sıvılarda negatif basınç oluşturulması ve negatif basınç altında faz geçişleri ile ilgili çalışmalar yapmıştır. Ayrıca, bu durumların yarı-kararlı olmalarına rağmen deneysel incelemelere konu olabilecek kadar uzun süreli olduklarını göstermiştir.



BÖLÜM 3

KRİTİK ÇİZGİLER VE İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARININ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI

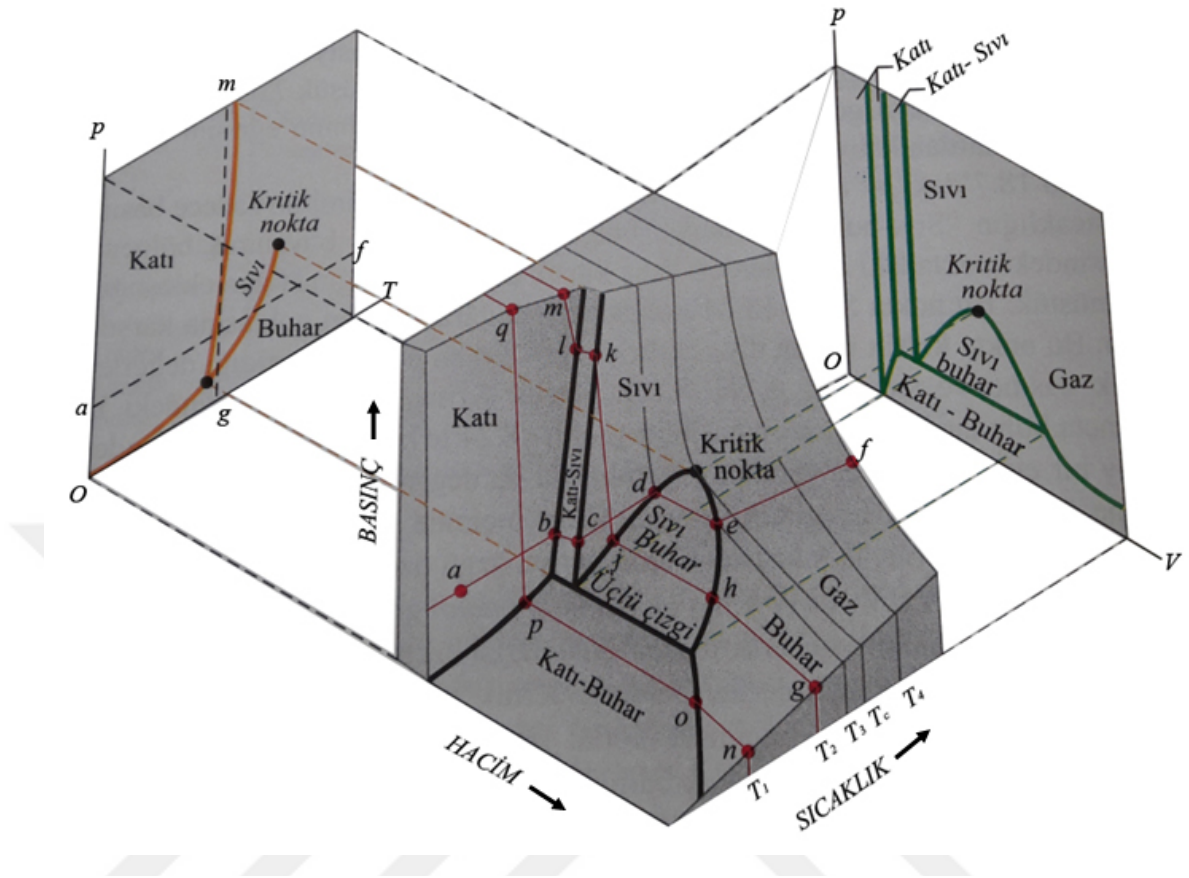
Kritik çizgileri ve gaz-sıvı karışımlarının global faz diyagramlarını bu bölümde inceleyeceğiz. Bu çizgiler ve diyagramlar kompleks, üç boyutlu bir yapıya sahip olabilecekleri gibi basit iki boyutlu bir yapıya sahip olabilirler. P - V - T veya P - T - x diyagramlarını kullanmak yerine ikili olarak incelemek daha kolay olacaktır. Bu yüzden P - T (basınç-sıcaklık), x_1 - x_2 (yoğunluk-yoğunluk), T - x (sıcaklık-yoğunluk) ve P - V (basınç-hacim) ikili düzlemlerin izdüşümleri incelenmektedir. Tezimizde kritik çizgiler; x_1 - x_2 , P - T ve T - x düzlemlerinde gösterilip incelenecektir.

Saf bir yapıya sahip tek bileşenli bir sistemin P - V - T faz diyagramını kullanarak farklı eksenler üzerinde izdüşümünü Kesim 3.1’de göstereceğiz. Gibbs faz kuralını inceledikten sonra ikili gaz-sıvı karışımların global faz diyagram tiplerini ele alacağız.

3.1. Tek Bileşenli Bir Sistemin Faz Diyagramı Ve Bunun Değişik Düzlemlerden Görünümü

Bir maddenin katı, sıvı ve gaz durumunu veya birden çok maddeden oluşan bir karışımın fiziksel değişimini; sıcaklık, basınç, hacim veya karışımın içeriğinin fonksiyonuna bağlı olarak gösteren grafiklere faz diyagramı denir.

Tek bileşenli bir sistemin faz diyagramı, izdüşüm olayını daha anlaşılır bir şekilde gösterecektir. Bunun için karışım olmayan yani saf bir maddenin faz diyagramına bakacağız ki madde saf madde olmasından dolayı tek bir kritik nokta ihtiva edecektir.



Şekil-3.1. Tek bileşenli sistemin P - V - T grafiğinin P - V ve P - T izdüşümleri [47].

Şekil-3.1.'de görüldüğü gibi tek bileşenli sistemin koordinatları P - V - T olan üç boyutlu bir uzayda sadece bir yüzeymiş gibi gösteriliyor. Bu yüzden, sadece bir yüzeyin tek başına ayrıntılı bilgi vermesi oldukça zor ve karmaşıktır. Bunun için P - V - T grafiğinin izdüşümleri olan P - V ve P - T bize daha ayrıntılı bilgi verecektir. P - T izdüşümü çoğu zaman faz kuralı diyagramı olarak adlandırılır. Bu diyagramdaki iki fazlı durumlar bir çizgi ile gösterilir. Fakat V - T ve V - P diyagramlarındaki iki fazlı durumlar düzlem alanları ile gösterilir. Nedeni ise dengedeki iki fazlı durumlar için V sabit değere sahip olmamasıdır.

Şekil-3.1.'deki $abcdef$ çizgisi, madde sabit basınç altında ısıtılırsa, erime bc çizgisi, buharlaşma de çizgisi boyunca olacaktır. T arttıkça hacmin de değiştiği görülecektir. $ghjklm$ çizgisi sabit sıcaklıkta sıkıştırılmaya karşılık gelir ve sıvılaşma hj çizgisi, katılaşma kl çizgisi boyunca olur. gh ve jk çizgileri basınç artarken sabit sıcaklıktaki sıkıştırmayı verir ve basınç artışı jk ile verilen sıvı, lm ile katı ve gh ile de buhar bölgesine göre çok büyüktür. $nopg$ çizgisi buhar halinden doğrudan sabit sıcaklıkta

katılaşmaya geçiş yapar. Ayrıca hc çizgisi birbirlerini ve dengedeki fazları gösteren noktaları birleştirdiği için “birleştirme çizgisi” denir.

Şekil-3.1.’de tek bileşenli bir sistem değil de karışım kullanılsaydı, birden çok kritik nokta ve bu kritik noktaları birbirine bağlayan kritik çizgiler oluşacaktı. Tezimizin ileriki konularında karışımların faz diyagramlarını, bu kritik çizgileri inceleyerek analiz edeceğiz.

3.2. Gibbs Faz Kuralı

Faz diyagramlarında birden fazla kritik noktalı eğriler oldukça önemlidir. Tek bileşenli bir sistem (Şekil-3.1.)’deki faz diyagramında tek bir kritik nokta bulunacak ve bu noktada iki fazın termodinamik hali aynı olacaktır. Kritik nokta sayısı artıkça oluşan fazların termodinamik durumları özdeş olacaktır. Örneğin beş kritik noktası olan diyagramda beş fazın termodinamik hali özdeş olacaktır.

Bir sistemdeki bileşenlerin sayısı, fazların sayısı ve serbestlik derecesi sayısı arasındaki ilişkiyi gösteren Gibbs faz kuralıdır. Belirli sistemdeki fazların dengesini etkileyen üç etken; bileşim, sıcaklık ve basınçtır. Bu yüzden faz denge şartında, bileşenlerin basıncı, sıcaklığı, kimyasal potansiyelleri aynı olmalıdır. Bir sistemi inceleyerek Gibbs faz kuralını elde edelim:

r sayısı kadar fazın birlikte olduğu bir diyagramda, bileşen sayısı n ; sıcaklığı T ; basıncı P ; faz sayısı r ; üst indisler farklı fazları; alt indisler bileşenleri ifade etsin. Buradan faz denge şartı için kimyasal potansiyeller,

$$\begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots = \mu_1^r \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots = \mu_2^r \\ &\dots \quad \dots \quad \dots \quad \dots \\ \mu_n^1 &= \mu_n^2 = \dots = \mu_n^r \end{aligned} \tag{3.1}$$

gibi ifade edilmelidir. Kimyasal potansiyeller P , T ve seçilen fazdaki değişik bileşenlerin sayısı olan $n-1$ tane derişimi ile $n+1$ tane bağımsız değişkeni olan fonksiyonlardır. Denklem (3.1)’in şartı $n(r-1)$ tane denklem takım şeklindedir ve

bilinmeyen sayısı $2+r(n-1)$ 'dir. Bu denklemlerin bir çözümünün olabilmesi için denklem sayısının bilinmeyen sayısından küçük ya da eşit olması,

$$n(r-1) \leq 2 + r(n-1) \quad \text{veya} \quad r \leq n+2 \quad (3.2)$$

gerekir. Bu durum da n tane bağımsız bileşenden meydana gelen bir sistemde $n+2$ 'den çok faz aynı zamanda birbiriyle denge durumunda olamazlar işte bu durum Gibbs faz kuralı olarak ifade edilir.

Aynı sistemde yer alan fazların sayısı r , $n+2$ 'den küçük olduğunda Denklem (3.1)'de $n+2-r$ değişkeni keyfi olarak seçebiliriz. Denge şartını etkilemeden değiştirilebilen değişken sayısına sistemin termodinamik serbestlik derecesi denir ve f ile gösterilir. Böylece faz kuralı,

$$f = n + 2 - r \quad (3.3)$$

şeklinde yazılabilir ancak f sıfırdan küçük olamaz.

Sistemdeki yüksek dereceden kritik noktaların oluşması için sistemdeki en küçük bileşen sayısındaki sınırlama, denklem (3.3)'le verilen Gibbs faz kuralının incelenmesi ile bulunur [3]. Böylece Gibbs faz kuralı,

$$f = n + 2 - r - \phi \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir, denklemde ki ϕ , fazlardan şartlar sayısıdır. İkili karışımda normal kritik nokta için $n=2$, $r=2$ ise $\phi=1$ 'dir. Buradan k . dereceden bir kritik nokta için $\phi=(k-1)$ olacaktır. Bu durumda kritik nokta için faz kuralı,

$$f = n + 2 - r - (k - 1) = n + 3 - r - k \quad (3.5)$$

olacaktır. $f \geq 0$ ve $r \geq k$ olacaktır bunun için k . dereceden bir kritik nokta için minimum bileşen sayısı;

$$n \geq 2k - 3 \quad (3.6)$$

şeklinde olmalıdır.

3.3. İkili Gaz-Sıvı Karışımlarının Global Faz Diyagramlarının Sınıflandırılması

Bu kısımda, deneysel olarak belirlenmiş faz diyagramları tartışılmıştır. Sıvı faz dengesine ve kritik olaylara, özel dikkat gösterilmektedir. van Konynenburg, altı ana türü ayıran ikili karışımlardaki farklı sıvı faz davranış tiplerini belirledi. Bunlar Tip I' den Tip VI' ya kadar, 3.3.1. – 3.3.6. kesimlerinde inceleyeceğiz.

Günlük hayatta maddenin üç durumu vardır: katı, sıvı ve buhar. Saf bir sıvı ısıtıldığında, genellikle bir buhar haline dönüşür. Bunun gerçekleştiği sıcaklık uygulanan basınca bağlıdır. Kaynama sıcaklığında, sıvı fazın buhar fazıyla dengede olduğu söylenir. Bu fazların basınç-sıcaklık-düzlemindeki (P, T - düzlemi) grafiksel gösterimi ve bunların karşılıklı birlikteliğine bir faz diyagramı denir. İkili bir sistemdeki buhar, sıvı ve / veya katılar arasındaki her faz dengesini açıklayan faz diyagramlarına tam faz diyagramları denir.

Valyasko [48], her türlü kritik olguyu gösteren komple faz diyagramlarına odaklandı; polimorfizm, azeotropi, katı çözeltilerin oluşumu ve yeni bileşikler gibi olgularla komple faz diyagramları Valyashko tarafından tartışılmadı. Onun sınıflandırmasına göre, komple faz diyagramları, kritik olaylar söz konusu olduğunda iki gruba ayrılır:

Grup I: Kritik fazların katı faz ile dengede olmadığı komple faz diyagramları

Grup II: Katı faz ile dengelenen kritik fazların olduğu komple faz diyagramları

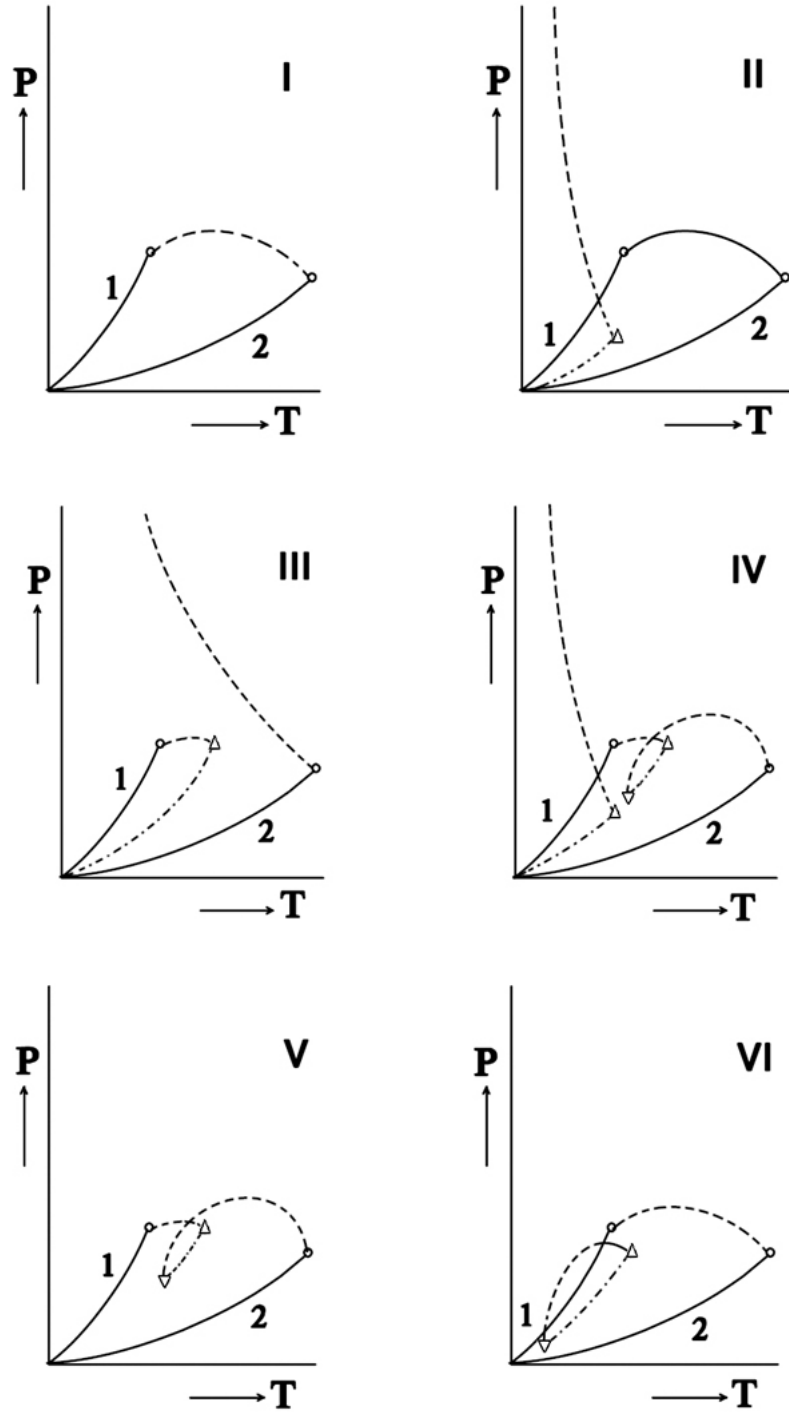
Kritik olayların bu sınıflamada önemli bir rol oynadığına dikkat edilmeli. Buradan, kritik olayların daha kesin bir tanımını ifade edecek olursak; bir sıvının kritik noktası, birlikte var olan sıvı ve buhar fazlarının ayırt edilemeyeceği basınç-sıcaklık-bileşim uzayındaki (P, T, x -uzay) noktadır. Birlikte var olan iki fazın yoğunluğu, kırılma indeksi gibi tüm fiziksel özellikler özdeş olacaktır. Saf bir bileşen için bu sabit bir sıcaklık ve basınçta gerçekleşir. İkili bir sistem için, kritik noktalar kritik bir eğriye neden olan basınçlar, sıcaklıklar ve bileşimler aralığında var olabilir.

van Konynenburg ve arkadaşları [1, 49, 50], Valyashko [48] sınıflamasına göre daha sonra grup I faz diyagramlarına ait olan ikili faz diyagramlarını kapsamlı bir şekilde

tartıştılar. van Konynenburg ve çalışma arkadaşlarının [1, 49, 50] çalışmalarında katı faz dengeleri hesaba katılmamıştır. Şekil-3.2. van Konynenburg ve çalışma arkadaşlarının önerdiği ikili faz diyagramlarının sınıflandırmasını göstermektedir [1, 49, 50]. Onların sınıflandırması, üç faz çizgisinin bulunup bulunmadığına ve mevcut olduğu zaman ise, kritik eğrilerin bağlanma şekillerine göre yapılır.

Tip I karışımlarında sadece buhar-sıvı ayrımı meydana gelirken, Tip II - Tip VI karışımlarında sıvı-sıvı karışmazlığı da faz diyagramının bazı bölgelerinde meydana gelir. Tip II ve Tip VI karışımları için, buhar-sıvı ve sıvı-sıvı kritik eğrileri oldukça farklıdır. Tip III, Tip IV ve Tip V karışımlarında, kritik eğri iki veya daha fazla parçaya ayrılır. Kritik eğrinin bu dalları artık buhar-sıvı veya sıvı-sıvı olduğu kesin olarak tanımlanamaz. Deneysel olarak gözlemlenen faz diyagramlarının ayrıntılı bir tartışması, örneğin Rowlinson ve Swinton [4] gibi bazı araştırmacıların çalışmalarında bulunabilir.

Burada van Konynenburg ve Scott'un sınıflandırmasına göre kısaca tartışarak deneysel olarak belirlenmiş faz diyagramlarının kısa bir özetini vereceğiz. van Konynenburg [49] "tip" kavramını kullandığı gibi "sınıf" kavramını da kullandı. Sınıf 1 karışımları (Tip I ve II) bir saf sıvı kritik noktasından diğerine sürekli bir kritik eğriye sahipken, sınıf 2 karışımlarında (Tip III, IV ve V) sürekli bir kritik eğri yoktur. van Konynenburg ve Scott [1, 49, 50], Tip VI karışımlarını üçüncü bir sınıfa devrederler. Çünkü Tip VI türü karışımlar, kapalı sıvı-sıvı karışmazlık döngüsü gösterirler. Dahası, bu yazarlar "Tip VI" terimini kullanmamışlar; bu terim daha sonraki yazarlar tarafından kullanılmıştır [4] ve şimdi standart kullanımdadır. Her faz davranışın tipi, bu faz davranışını gösteren bir veya daha fazla ikili karışım örneği ile gösterilecektir. İkili sistemler için deneysel olarak belirlenmiş kritik verilere ayrıntılı bir bakış kaynak [51, 52] 'da bulunabilir.



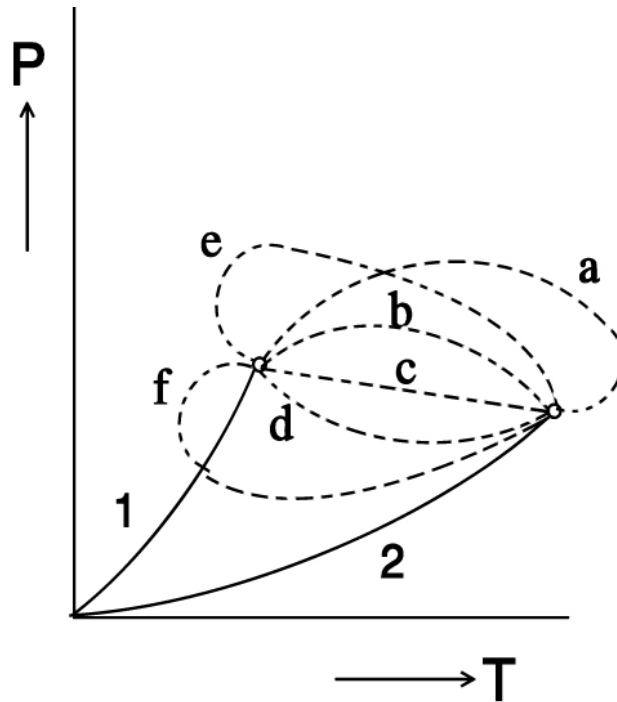
Şekil-3.2. van Konynenburg ve Scott'un sınıflamasına göre altı temel akışkan faz davranışı tipi [1, 49, 50].

Açık daireler saf bileşenlerin kritik noktalarını, Δ sembolü yüksek kritik uç noktayı (YKUN); ∇ sembolü ise düşük kritik uç noktayı (DKUN) gösterir. Kesikli çizgiler kritik çizgiyi; nokta-tire eğrileri ise üç-faz çizgisini; sürekli koyu çizgiler ise saf buhar basınçlarını göstermektedir.

3.3.1. Tip I Faz Davranışı

Tip I karışımları, sıvı-sıvı karışmazlıklı sürekli bir buhar-sıvı kritik eğrisine sahiptir. Genellikle, gerçek karışımlarda, bileşenlerin birinin kristalleştirilmesi, düşük sıcaklıktaki sıvı-sıvı faz ayrımını maskeleymektedir. Tip I davranışı, kimyasal olarak benzer ve/veya karşılaştırılabilir kritik özelliklere sahip olan ikili sistemlerde oluşur. Tipik örnek benzen+sikloheksan 'dır [53, 54]. Homolog bir seriye ait maddelerin karışımları, basit Tip I davranıştan yalnızca boyut farkları ve dolayısıyla kritik özelliklerinin değerleri belirli bir orandan fazla olduğunda sapmaktadır. Örneğin, sıvı haldeki kısmi karışabilirliğe, metan bir bileşen olarak n-alkan serisinde, Tip I'den Tip V'e geçiş ilk olarak n-heksan ile meydana gelirken [55], daha hafif bileşen olarak etanla birlikte n-oktadekan sergilenmektedir [56]. Propan ile bu davranış, ikinci bileşen n-C₃₀ olduğunda oluşur [57].

Tip I karışımları öncelikle, iki saf bileşenin kritik noktalarını birbirine bağlayan sürekli kritik eğrinin şeklini göz önüne alarak rahatlıkla ayırt edilebilir. Buna ek olarak, azeotropi varlığı veya yokluğu belirtilmelidir.



Şekil-3.3. Tip I karışımlar için altı olası sürekli kritik eğri türü. Katı fazlar gösterilmemektedir [58].

Şekil-3.3. kritik eğrinin P - T projeksiyonunun çeşitli şekillerini temsil eder. Bu diyagramda saf buhar basınçları düz eğri olarak ve kritik eğriler noktalı eğriler halinde gösterilir. Saf bileşen kritik noktaları açık daireler şeklinde gösterilir.

Kritik eğrinin hem P - T hem de T - x -düzlemlerinde neredeyse doğrusal olduğu eğri **c**'ye karşılık gelen karışımlar, genellikle çok benzer kritik özelliklere sahip olan maddelerdir, örneğin, n -dekan+benzen [59] ile oluşturulur.

Kritik eğri yukarı doğru dışbükey ve hem P - T ve hem de P düzleminde maksimumlar sergileyen **b** eğrisine karşılık gelen karışımlar Tip I sistemler arasında son derece yaygındır ve kritik sıcaklıklar veya hacimler arasında orta büyüklükte farklar olduğunda ortaya çıkar. Saf bileşenlerdir, örneğin, propan+ n -oktan [60].

Kritik eğrisi **a** eğrisine uyan karışımlar son derece seyrekler. Bu durumda, her iki bileşenin kritik sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda kısmen karışabilirlik vardır. Bu nedenle, ortak tanımlarla, maddelerin gaz halinde oldukları düşünülmelidir. Bu gibi faz davranışı, 'üçüncü tür gaz-gaz karışmazlığı' sözcüğünün bir örneğidir. Bu faz davranışını gösteren ikili bir sistem, sikloheptan+tetraetilsilan'dır [61].

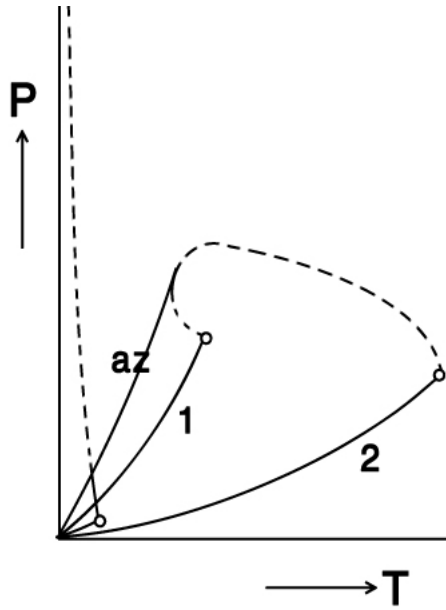
Kritik yerleri her yerde içbükey olan Tip I karışımları, sıklıkla **d** eğrisindeki gibi bir basıncı minimum gösterirler, propan+hidrojen sülfittir [62] buna örnektir.

e kritik eğrisi P - T eklemindeki minimum sıcaklıkta uzanır. Bu faz davranışı birkaç karışım için gözlemlenir ve genellikle kritik eğriye kadar uzanan bir maksimum basınç azotürünün oluşumu ile ilişkilendirilir. Tipik bir örnek aseton+ n -pentan'dır [63].

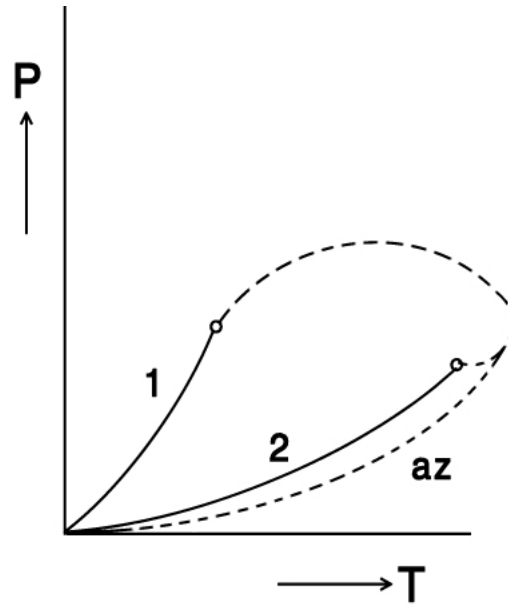
Şekil-3.3.'de gösterilen kritik yerin son türü, **f** kritik eğrisidir. Kritik eğri minimum sıcaklıktadır ve yukarı doğru iç bükeydir. Bu tip faz davranışı, bir n -alkanol ve bir n -alkan'dan oluşan karışımlarda bulunur [64].

van Konynenburg ve arkadaşlarının [1, 49, 50] hesaplama çalışması, sürekli buhar-sıvı kritik eğrisi ile eşit boyutlu moleküllerin ikili bir karışımı maksimum basınç azeotropisi sergiliyorsa, nispeten sıvı-sıvı kritik bir eğri her zaman var olduğunu göstermiştir ve bu

düşük sıcaklıklarda gerçekleşmiştir. Bu, ikili sistemin Tip II'ye ait olduğu anlamına gelir. Başka bir ifadeyle: hesaplanabilir şekilde, maksimum basınç azeotropisi ile bir Tip I karışımı, eşit büyüklükte moleküller için mevcut değildir. Bu Şekil-3.4'te şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil-3.4. Maksimum basınçlı azeotrop ile Tip II faz davranışı [58].



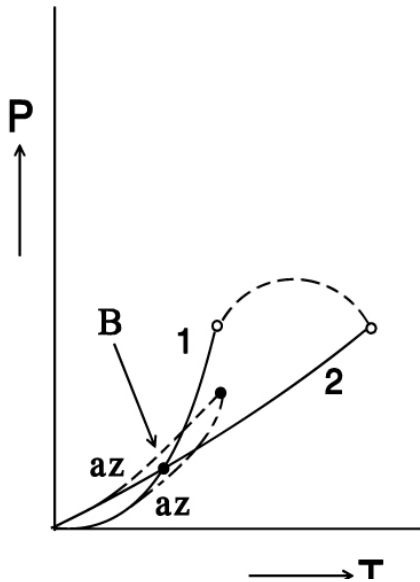
Şekil-3.5. Minimum basınçlı azeotrop ile Tip I faz davranışı [58].

Şekil-3.4'te azeotropik eğri, buhar-sıvı kritik eğrisinin P - T projeksiyonuna teğet olduğunu gösterir. Sonuç olarak, azeotropik eğri, kritik eğride minimum sıcaklıkta kritik eğrisi karşılamamaktadır. Bu tür azeotropi genelde "pozitif", "maksimum basınç" veya "minimum kaynama" azeotropi olarak adlandırılır. İkinci terim, azeotropun minimum sıcaklıktaki iki fazlı nokta olduğu bir T , x kesitindeki bir izobara karşılık gelir. Maksimum basınçlı azeotropi terimi tarafımızdan tercih edilmektedir. Maksimum basınçlı bir azeotropi oluşturan bir karışım örneği CO_2 + etan sistemidir [65].

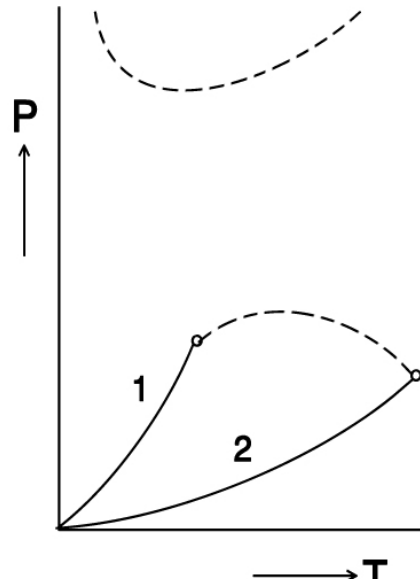
"Negatif", "minimum basınç" veya "maksimum kaynama" azeotropisi de mümkündür. Burada, Şekil-3.4.'in aksine, kritik eğri kritik sıcaklıkta maksimumu gösterir. Bir P - T projeksiyonundaki minimum basınç azeotropisi Şekil-3.5.'te olduğu gibi saf-akışkan buhar basınç eğrilerinin sağında yer almaktadır. Bir karışımın kabarcıklaşma noktası sıcaklığı saf sıvınınkinden daha yüksekse, çapraz (1-2) etkileşiminin (1-1) ya da (2-2) etkileşiminden daha fazla uygun olduğu anlaşılmaktadır. Bu, benzeri olmayan

moleküllerin bir kimyasal reaksiyona girme fikrini ortaya koymaktadır. Bu kavrama göre karışım iki yerine üç bileşenden oluşur. Minimum basınç azeotropisini gösteren ikili bir sistem dimetil eter+SO₂'dir [66]. İkili etanol+benzende [67] oluşan bir başka olasılık, daha düşük basınçlarda bir azotürün var olmasıdır. Bununla birlikte, basınç arttıkça, saf bir sıvı buhar basıncı eğrisi üzerinde son bulur ve kritik eğriye ulaşmaz. Asgari, minimum, basınçlı azeotropiyi gösteren neredeyse tüm ikili sistemlerde, buhar-sıvı kritik bölgeye karşılık gelen sıcaklıklarda farklı moleküller arasındaki gerekli etkileşim kaybolur.

Saf bileşenlerin buhar basıncı eğrileri, bazen P - T düzleminde kesişir ve bu kesişme noktasına “Bancroft Noktası” denir. Bancroft Noktası olan ikili karışımlar genellikle maksimum basınç azeotropizmini gösterir. Ayrıca, bir Bancroft Noktası içeren sistemler, azeotropi özel bir formu gösterebilir: çift azeotropi, bakınız Şekil-3.6. Çift azeotropiyi gösteren bir ikili sistem örneği benzen+heksaflorobenzendir [68, 69]. 2,6-dimetilpiridin+4-metilpiridin sistemi çift azeotropi içerir [69]. Her iki azeotropik eğri de azeotropik bir bitiş noktasında sona erer. Bu, Şekil-3.6.'da gösterilmiştir.



Şekil-3.6. Bir Bancroft noktası (B) olan ve çift azeotropik gösteren Tip I karışım. Her iki azeotropik eğri de bitiş noktasında sona erer [58].



Şekil-3.7. Yüksek basınçla karışmazlık da dahil olmak üzere Tip I faz davranışı. Bu faz davranışı Tip VI faz davranışının özel bir şekli olarak kabul edilir [58].

Şekil-3.7. ise su+3-metilpiridin için faz diyagramını göstermektedir [70]. Her iki bileşen de düşük basınçlarda sıvı ve buhar fazında tamamen karışabilir ve bu da bu karışımın Tip I karışımlara ait olduğunu gösterir. Daha yüksek basınçlarda, yani, 1400 barın üstünde, sıvı-sıvı faz ayrımı meydana gelir. Bu olaya "yüksek basınçlı karışmazlık" denir. Bu tip faz davranışı Tip VI faz davranışının özel formlarıyla yakın benzerlik gösterdiğinden, Kesim 3.3.7.'ye bakabilirsiniz, genellikle Tip VI faz davranışının özel bir formu olarak düşünülür.

3.3.2. Tip II Faz Davranışı

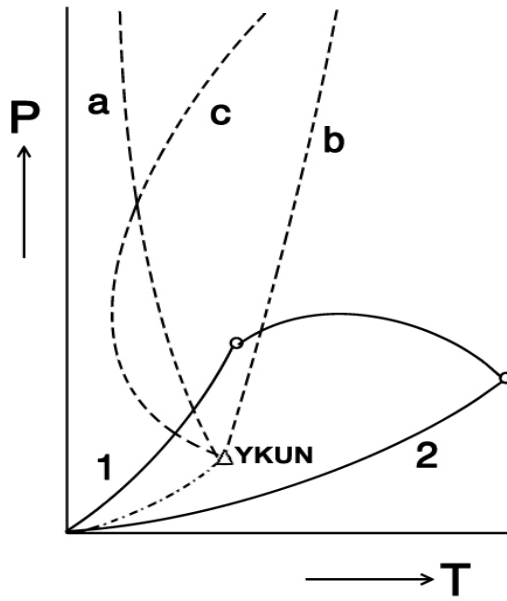
Tip I karışımlarında olduğu gibi, Tip II karışımlar da sürekli bir buhar-sıvı kritik eğrisine sahiptir. Buna ek olarak, buhar basıncı eğrileri arasındaki P - T projeksiyonunda, üst kritik son nokta olan Yüksek Kritik Uç Nuktada (YKUN) biten üç fazlı bir S_1S_2G çizgi vardır. Bu yüksek kritik uç noktadan, ikinci bir kritik eğrisi olan sıvı-sıvı kritik eğrisi oluşur daha sonra sonsuz basınçlara gider. Sıvı-sıvı kritik eğrisi, bitiş noktasında $K+(S_1 = S_2)$ de sona erebilir. Gerçekte sıvı-sıvı kritik eğrisi yüksek kritik uç noktanın basıncından düşük basınçlara kadar uzatılabilir. Bu durumda kritik eğrisinin uzatılmış kısmı, kararsız hale gelene kadar yarı kararlıdır. Genellikle, sıvı-sıvı kritik eğrisi, Şekil-3.8.'de gösterilen P - T düzlemindeki üç şekilden birine sahiptir. Şekil-3.8.'de nokta-tire eğrisi üç fazlı hat S_1S_2G temsil etmektedir. Sıvı-sıvı kritik eğrisinin üç olası şekli aşağıdaki gibi tanımlanabilir:

a; sıvı-sıvı kritik eğrisinin P - T diyagramının da negatif bir eğimi vardır,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x < 0$$

b; sıvı-sıvı kritik eğrisinin P - T diyagramının da pozitif eğimi vardır,

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x > 0$$

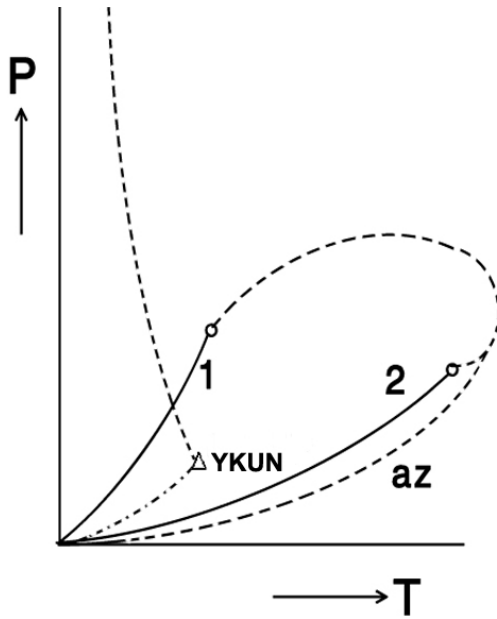


Şekil-3.8. Tip II karışımlarında üç olası kritik eğri türü [58].

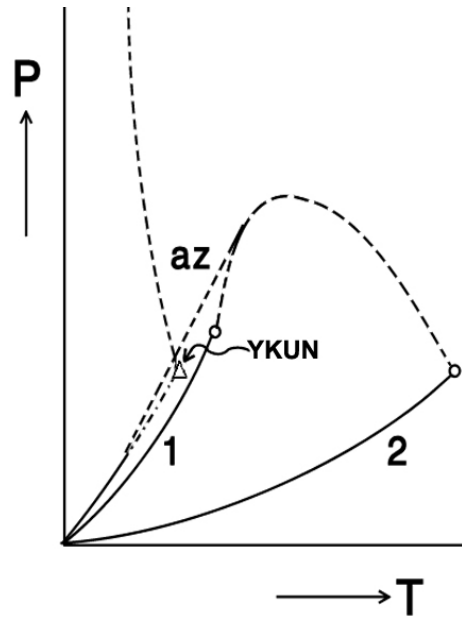
c; kritik eğrisi ise yüksek kritik uç noktada negatif bir eğimi vardır, ayrıca sıcaklık minimumundan yüksek basınçlarda pozitif bir eğime sahip bir sıvı-sıvı kritik eğrisine haline geçer.

Tip II faz davranışına bir örnek, karbon dioksit+n-oktandır [71]. Bir Tip II sistemin azami veya asgari basınçlı azeotropi sergilemesi mümkündür. van Konynenburg ve Scott, Tip II-A olarak azami basınç azeotropisi ile Tip II faz davranışını belirttiler (bkz. Şekil-3.4). Asgari basınçlı azeotropi ile Tip II faz davranışı, eşit boyutlu moleküller için van der Waals durum denkleminde hesaplanamamıştır.

İkili sistemde, su+fenol [72] pozitif azeotropi ve sıvı-sıvı karışmazlığı oluşur. Minimum basınç eşdeğerliği, sıvı-sıvı karışmazlığı ile birlikte oldukça nadirdir. Bu davranışın düşük buhar basıncında meydana gelmesi, farklı moleküllerin belli bir kompozisyon aralığında, yani karışmadan ayrılmanın meydana geldiği, bileşim aralığında birbirlerini zayıf bir şekilde çektiğini ima eder. Öte yandan, bu bileşim aralığının dışında negatif bir azeotrop oluştururlar; bu da, benzeri olmayan moleküller arasında güçlü cazibe kuvvetleri anlamına gelmektedir. [4] 'e göre, sistem asetik asit+triethylaminin bu tür bir faz davranışı sergilediğine dair güçlü kanıtlar vardır. Bu tür faz davranışı şematik olarak Şekil-3.9.'da gösterilmektedir.



Şekil-3.9. Minimum basınçlı azotrop da dahil olmak üzere Tip II faz davranışı gösteren ikili karışım [58].

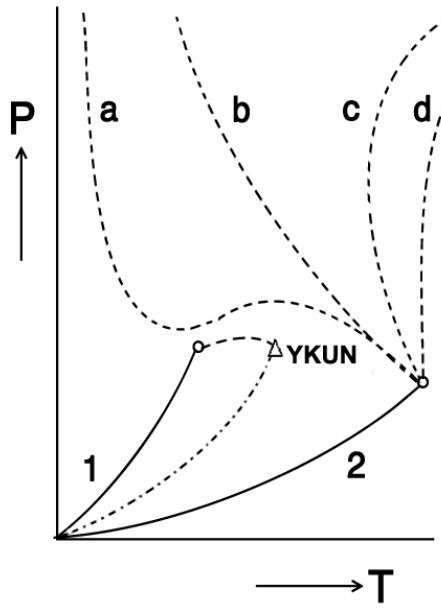


Şekil-3.10. Tip II HA faz davranışı gösteren ikili karışım [58].

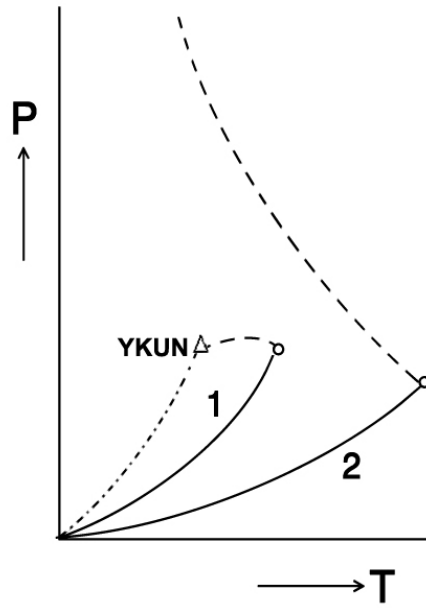
Üç fazlı hat, en uçucu bileşenin buhar basıncı eğrisinin üzerindeyse, heterojen bir azotrop veya heteroazeotrope oluşur. Bu tip faz davranışı, Tip II-HA tipi, Şekil-3.10.'da gösterilmiştir. Tip II-HA muhtemelen Tip II faz davranışının en yaygın şeklidir ve benzeri buhar basıncındaki iki sıvının sadece kısmen karışabilir olması durumunda bulunur. Heteroazeotrope, metanol+n-heksan ve metanol+n-heptan karışımlarında oluşur [62, 73].

3.3.3. Tip III Faz Davranışı

Tip III karışımları iki kritik eğriye sahiptir; birincisi kritik noktadan başlayarak son derece yüksek kritik sıcaklıkta ve sonsuz basınçta oluşur. Diğer kritik eğri ise bileşenin kritik noktasında daha düşük kritik sıcaklıkta başlar ve bir YKUN' da üç fazlı bir hat S_1S_2G 'yi karşılar. Şekil-3.11.'de P - T projeksiyonlarında dört olası Tip III faz davranışı gösterilmiştir.



Şekil-3.11. Tip III karışımları için dört olası durum [58].



Şekil-3.12. Heteroezotropi ile Tip III faz davranışı [58].

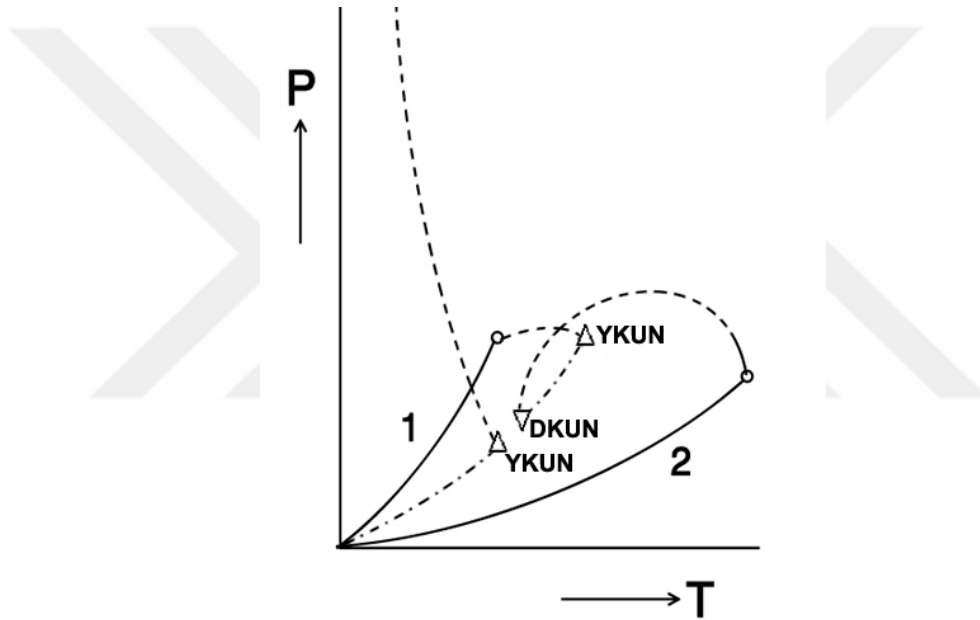
Kritik eğrisinde maksimum basınç ve basıncın sonsuza kadar çıkan ve tipik bir örnek olan sistem etan+metanol'dur [74]. Bu da, Şekil-3.11.'deki **a** eğrisini temsil eder. Bu tip faz davranışı, Tip III_m olarak da adlandırılır; burada ki "m" basınç-minimum değerini ifade eder. Şekil-3.11.'deki **b** eğrisine karşılık gelen ikili bir karışım, etan+nitrometan'dır [75]. Şekil-3.11.'deki **c** ve **d** eğrileri farklı türde gaz-gaz karışmazlığını göstermektedir. Birinci türdeki gaz-gaz karışmazlık derecesinde, kritik sıcaklığın yüksek olduğu kritik noktadan başlayan kritik eğri, diğer bileşenin mol oranını arttırmak için daha yüksek basınçlara ve sıcaklığa geçer, bakınız Şekil-3.11.'deki **d** eğrisi. Bu türdeki gaz-gaz karışmazlığını gösteren ikili bir sistemi temsil eden He+Xe 'dir [76]. İkinci türdeki gaz-gaz karışmazlığında kritik eğri yüksek kritik sıcaklığa sahip bileşenin kritik noktasından başlar, ancak daha yüksek basınçlara geçer. Fakat, başlangıçta diğer bileşenin mol oranını artırılması için minimum sıcaklık minimum değerinden geçer, Şekil-3.11.'deki **c** eğrisinde olduğu gibi. İkinci türde gaz-gaz karışmazlığını gösteren ikili karışımlar CH₄, Ar veya N₂ ile NH₃'tür. Bu ikili sistemler Schouten [77] tarafından tartışılmaktadır.

İkili karışımlar, S₁S₂G'nin üç fazlı hattının, daha uçucu olan bileşenin, buhar basınç eğrisinin üzerinde her yerde bulunduğu araştırılmıştır. Bu olguya heteroezotropi denir

ve Tip III-H bu tipteki faz davranışı Şekil-3.12.'de gösterilmiştir. $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ 'ye [78] kadar ikili H_2O +düşük n-alkan sistemleri, III-H tipi davranış sergilediği bilinmektedir. Karbon sayısı 24'den yüksek olan H_2O +n-alkan'dan oluşan ikili karışımlar halen Tip III-H fazı davranışı gösterirler [78], ancak kritik eğriler düşük karbon sayılarından ($n < 24$) oluşan eğrilerden farklıdır.

3.3.4. Tip IV Faz Davranışı

Tip IV faz davranışında, Şekil-3.13.'de gösterildiği gibi, üç farklı kritik eğri vardır.

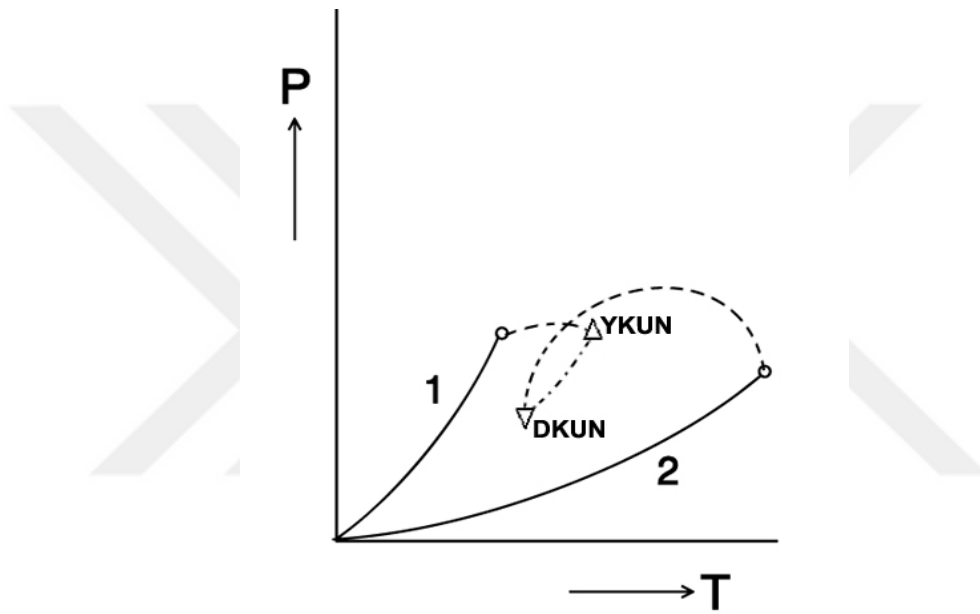


Şekil-3.13. Tip IV faz davranışı [58].

Bunlardan biri sıvı-sıvı kritik eğrisidir; yüksek kritik uç noktada (YKUN) üç fazlı bir çizgi S_1S_2G 'den başlar ve hızla sonsuz basınca geçer. İkinci kritik eğri, alt kritik sıcaklığa sahip bileşenin kritik noktasından başlar ve bir ikinci üç fazlı hat S_1S_2G 'nin, yüksek kritik uç nokta YKUN'da biter. Üçüncü kritik eğri, düşük olan kritik sıcaklığa sahip bileşenin kritik noktasından başlar ve ikinci üç fazlı hat S_1S_2G 'nin Düşük Kritik Uç Noktası (DKUN)'da biter. Üçüncü kritik eğri, karakterini sürekli olarak değiştirir. Yüksek kritik sıcaklığa sahip saf bileşenin kritik noktası yakınında kritik eğri buhar-sıvı haldedir; oysa DKUN yakınında kritik eğri sıvı-sıvı durumundadır. Tip IV faz davranışının metan+1-heksen [79] ve CO_2 +n-tridekan ikili sistemlerinde olduğu bilinmektedir [80].

3.3.5. Tip V Faz Davranışı

Tip V karışımları, Şekil-3.14.'de olduğu gibi, iki ayrı kritik eğriye sahiptir ve dik sıvı-sıvı kritik eğrisi olmaksızın IV tipi karışımlara karşılık gelir. Ayrıca, Tip V karışımlarına ait olduğu bilinen karışımlarda, katı fazın ortaya çıkışı ile belirgin sıvı-sıvı kritik eğrisi gizlenebilir.



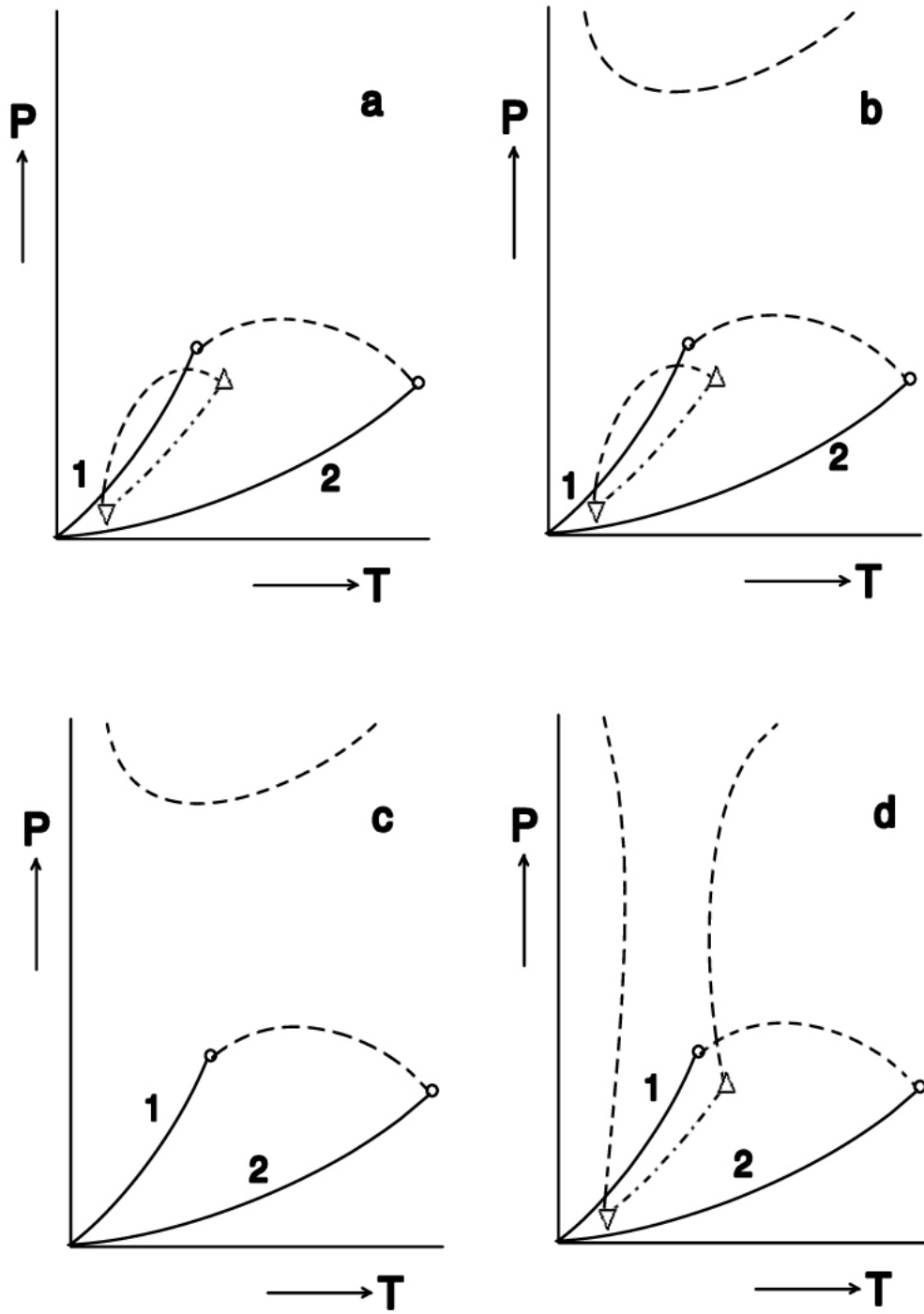
Şekil-3.14. Tip V faz davranışı [58].

Büyük boyut farklarına sahip n-alkanların karışımları Tip V faz davranışını gösterirler. Sistem metan+n-pentan halen Tip I faz davranışı sergilemekle birlikte, Tip V davranışı sistem metan+ n-hekzan [55] içinde meydana gelirken [55], hafif bileşen olarak etanla birlikte n-oktadekan kısmi sıvı halde karışabilirlik sergileyen ilk kısımdır [56]. Propan ile bu davranış, ikinci bileşen n-C₃₀ olduğunda oluşur [57]. Tip V davranış sergileyen bir karışımın iyi çalışılmış bir örneği, daha önce bahsedilen metan+n-heksan türüdür [55]. Bu sistemde karışmazlık bulunmuştur: DKUN 'nin altındaki sıcaklıklarda (182.46 K, [81, 82]) metan ve n-heksan sıvı halde tamamen karışabilir.

3.3.6. Tip VI Faz Davranışı

Tip VI faz davranışını temsil eden ikili karışımlar da saf bileşenlerin kritik noktaları arasında sürekli bir buhar-sıvı kritik eğrisine sahiptirler. Buna ek olarak Tip VI karışımlar, üç fazlı hat S_1S_2G 'nin DKUN'sinde başlayan ve aynı üç fazlı hat üzerinde bir YKUN'da biten kapalı sıvı-sıvı kritik eğrisine sahiptir. Sıvı-sıvı kritik eğrisi, P - T projeksiyonunda her iki uç noktasının da altına uzatılabilir. Kritik eğrisinin (metastabil) yarı kararlı parçadan her biri yerel bir (unstabilite) kararsız başlayan bir noktada sona erer. Bu iki nokta, üç fazlı hat S_1S_2G 'ye az çok paralel olan kararsız bir kritik eğri ile bağlıdır. Sıvı-sıvı kritik eğrisinin dengeli, yarı kararlı ve kararsız kısımları birlikte kapalı bir kritik eğri oluşturur. Tip VI faz davranışı şematik olarak Şekil-3.15.'deki diyagramda gösterilmektedir. Bu sıvı-sıvı kritik eğrisindeki maksimuma, aşırı kritik nokta, “hiperkritik nokta” adı verilir. Tip VI faz davranışı, hidrojen bağlanması gibi kuvvetli molekül-içi bağların oluşabileceği karışımlarda bulunur. Tip VI faz davranışının tipik bir örneği H_2O +2-butoksietanol sisteminde bulunabilir [83]. Schneider [83] Tip VI faz davranışı üzerine kapsamlı bir inceleme yapmıştır.

Nispeten düşük basınçlı sıvı-sıvı karışmazlığı ile birlikte, Şekil-3.15.'deki **b** diyagramındaki gibi, daha yüksek basınçlarda oldukça farklı bir sıvı-sıvı kritik eğrisi ortaya çıkabilir. Bu tür faz davranışı, ağır su+2-metilpiridin ikili sisteminde oluşur [83]. Şekil-3.15.'deki diyagram **c**'de gösterilen, yüksek basınçla karışmayan bölge ile Tip I faz davranışındaki benzerliğine dikkat edelim. Yüksek basınçlı kritik eğri, düşük basınçlı kritik eğriye müdahale ederse, P - T - x uzayında bir 'karışmazlık tüpü' görünür. Bu tip faz davranışına bir örnek, su+3-metilpiridin ikili karışımıdır ve Şekil-3.15.'daki **d** diyagramındaki faz davranışı gibidir [69].



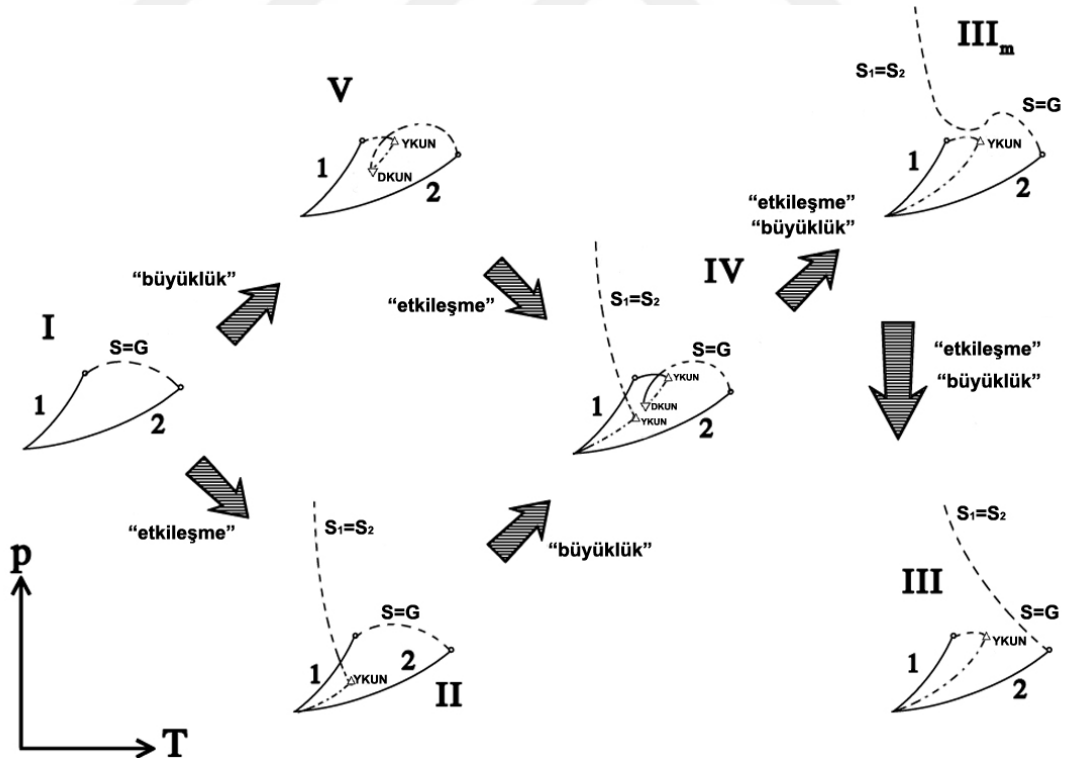
Şekil-3.15. Tip VI faz davranışının dört olasılığı. Diyagram c, Tip I faz davranışının özel bir formu olarak da görülebilir [58].

Bu bölümde ele alınan çeşitli faz davranışı türleri, deneysel olarak belirlenmiş faz diyagramlarını kapsamamaktadır. Bununla birlikte, nitel olarak farklı faz davranışının tiplerinin çoğu tartışılmıştır. van Konynenburg [49], van der Waals denklemi ile sistematik bir şekilde hesaplanabilen çeşitli faz dengelerini değerlendirmiştir.

3.4. Faz Diyagramlarında Özel Noktalar ve Faz Geçiş Durumları

Kesim 3.3.'te ikili sistemlerde hangi akışkan faz davranışının oluşabileceği tartışılmıştır. Bu bölümün ana amacı, sürekli dönüşümlerin bu tür faz davranışları arasında nasıl gerçekleşebileceğini göstermektir. Bu kısımda ise, farklı faz davranışı türleri arasındaki geçiş durumlarının çeşitli tiplerini tartışacağız.

Şekil-3.16.'da evrim, boyut ve etkileşim açısından benzeri olmayan moleküller arasındaki artan benzerliklere bağlı olarak P - T düzlemindeki ikili karışımların faz davranışı gösterilmiştir [58].



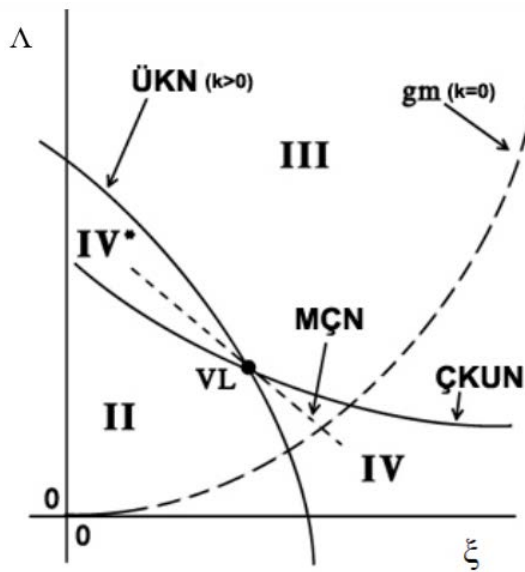
Şekil-3.16. P - T projeksiyonlarında gösterilen ikili sıvı faz davranışının evrimi [58].

Uygulamada, yalnızca faz davranışı değişikliğine neden olan bir boyut veya etkileşim etkisi değil, her iki etkinin bir kombinasyonu da vardır. Bu nedenle, faz davranışında belirli bir geçişe neden olan hakim faktör, Şekil-3.16.'da ki çift tırnak işaretleri içerisinde belirtilmiştir.

van Konynenburg [49], çeşitli faz davranışlarının bir haritada nasıl bulunabileceği, bu haritalamanın amacının, ikili akışkan faz davranışının tartışılmasını kolaylaştırmak olduğunu fikrini ayrıntılı bir şekilde araştıran ilk araştırmacıydı. Bu haritayı "master diyagram" olarak adlandırdı, daha sonra "global faz diyagramı" terimi olarak tanıtılmıştır [2]. van Konynenburg ve Scott [1, 49, 50] 'e benzer şekilde, dört boyutsuz parametreler oranını tanımlıyoruz. Serbestlik derecelerinin bu şekilde azaltılması global faz diyagramı hesaplamaları yapmamızı sağlar. van Konynenburg [49]'un enerji parametreleri uzayında kullandığı parametreleri bu tezde kullanılanlar cinsinden

$$\xi = \frac{w_2 - w_1}{w_2 + w_1} \quad \text{ve} \quad \Lambda = \frac{w_1 + w_2 - 2w_{12}}{w_2 + w_1}$$

şeklindedir. Global faz diyagramları, dört boyutsuz orandan herhangi birini kullanarak bulunabilir. van Konynenburg ve Scott [1, 49, 50] yatay eksen için ξ , dikey eksenler için Λ kabul ettiler. van Konynenburg ve Scott master diyagramı pozitif Λ ve ξ için Şekil-3.17. gibidir.



Şekil-3.17. Van Laar noktasının etrafındaki global faz diyagramında II, III, IV ve IV * bölgeler. Bu şematik diyagram ölçeğe göre çizilmemiştir [58].

Bir faz geçiş mekanizmasının yer aldığı van Laar noktasının (şekilde VL) çevresindeki global faz diyagramı Şekil-3.17.'de gösterilmektedir. ÜKN, üçlü kritik nokta eğrisini temsil eder; MÇN, matematiksel çift nokta eğrisini (birinci tür); ÇKUN, çift kritik son nokta eğrisidir ve VL, van Laar noktasıdır. Kesikli eğride belirtilen “gm” ise geometrik ortalama durumu belirtir. Gerçek global faz diyagramlarında, Tip IV* bölgesi oldukça dar alana sahip olduğunu belirtmeliyiz.

Bu bölümde, global faz diyagramında faz geçiş hallerini tartışacağız. Bir geçiş halinin termodinamik koşulları biliniyorsa, bu şartları yerine getiren, göz önüne alınan durum denkleminde faydalananak ifadeler çıkarabiliriz. Daha sonra, global faz diyagramında faz davranışının çeşitli türleri arasındaki sınırları temsil eden eğrileri hesaplayabiliriz. Aşağıdaki alt bölümlerde geçiş halleri özetlenecek ve mümkün olduğunca deneysel olarak belirlenmiş örneklerle gösterilecektir.

3.4.1. Üçlü Kritik Nokta

Global faz diyagramında üçlü kritik eğriler önemli bir rol oynadığından, bu çok kritik noktayı daha fazla dikkate alacağız. Sıradan bir kritik nokta, iki eşzamanlı fazın özdeşleştiği termodinamik bir durumdur. Benzer şekilde, üç fazın eş zamanlı olarak aynı hale geldiği termodinamik durum, bir üçlü kritik noktadır (ÜKN). Bu, sırasıyla dört ve beş fazın sırasıyla aynı olduğu tetrakritik ve beşli nokta gibi daha yüksek seviyedeki kritik noktalara da genişletilebilir. Yüksek mertebeli kritik olguların oluşması için gerekli bir sistemdeki minimum bileşen sayısı üzerindeki kısıtlama, faz kuralı analizinden elde edilebilir [84].

Üçlü kritik noktalar, üç bileşenli sistemlerde deneysel olarak belirlenmiştir. Üçlü sistemlerde, ÜKN, sıfır dereceli serbestlik dereceli bir termodinamik haldir; yalnızca tek bir basınç, sıcaklık ve bileşimde (P , T ve x) bulunur. İkili bir karışımda ise bir ÜKN'ye sahip olma olasılığının düşük olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, Gibbs faz kuralı, ikili bir karışımda bileşenlerin ve dolayısıyla özelliklerinin, örneğin moleküler boyut, esneklik ve benzeri olmayan moleküller arasındaki etkileşim değişken olarak görülemez varsayımına dayanır. Elbette, deneysel olarak ikili bir karışımdaki bir ÜKN

belirlemeye çalışırsak bu doğru olur. Öte yandan bir durum denklemi var olan bileşenlerin sabit özellikleriyle değil, aynı moleküllerin arasındaki gerçek etkileşimle sınırlı değildir. İkili bir karışımdaki saf bileşenlerden birinin parametrelerinden veya ikili bir karışımdaki benzeri olmayan moleküllerin arasındaki etkileşim değişkeni olarak görülürse, fazlardan bir serbestlik derecesi elde ederiz. Bu ekstra serbestlik derecesi, bir ikili sistemde herhangi bir zorluk çekmeden bir ÜKN'yi hesaplamamızı sağlar.

Üçlü kritik nokta için sistemin serbest enerjisinin türevinin alınması ile,

$$f(x_1, x_2, T; w_1, w_2, w_{12}) = 0 \quad (3.7)$$

şeklinde mol-kesirleri ve enerji parametrelerinin bir fonksiyonu olarak sıcaklık elde edilebilir. Daha sonraki türev ise

$$\chi = \chi(x_1, x_2; w_1, w_2, w_{12}) = 0 \quad (3.8)$$

formunda kritik çizgiyi verecektir. Buradan üçlü kritik noktanın bulunmasını iki şartla sağlayabiliriz. Birincisi, kritik çizginin

$$\Sigma = \frac{\partial \chi}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \chi}{\partial x_2} \alpha_1 = 0 \quad (3.9)$$

denklemi yarı kararlılığın kararsızlığa dönüştüğü bir noktaya sahip olma şartıdır [9, 10, 14, 15]. İkinci şart ise

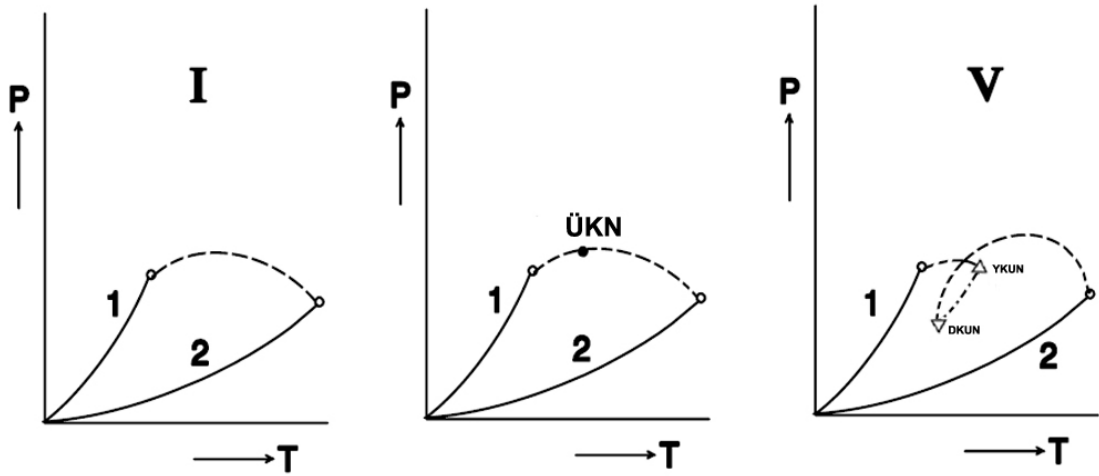
$$\frac{\partial \Sigma}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \Sigma}{\partial x_2} \alpha_1 = 0 \quad (3.10)$$

şeklinde yarı kararlı ve kararsız kritik eğrisinin birleşme şartıdır. Denklem (3.9) ile (3.10)'da ki α_1 ve α_2 parametreleri

$$\alpha_1 = \alpha_1(x_1, T; w_1, w_2, w_{12}) \quad \text{ve} \quad \alpha_2 = \alpha_2(x_2, T; w_1, w_2, w_{12})$$

şeklinde ifade edilir.

Üçlü kritik noktada Tip I ve Tip V faz davranışları arasındaki geçiş durumları aşağıdaki diyagramda Şekil-3.18.'de gösterilmektedir.



Şekil-3.18. P - T düzleminde üçlü kritik noktası. Üçlü kritik noktasına sahip bir P - T projeksiyonunun Tip I ve Tip V davranışı arasındaki geçiş halini oluşturduğu gösterilmiştir [58].

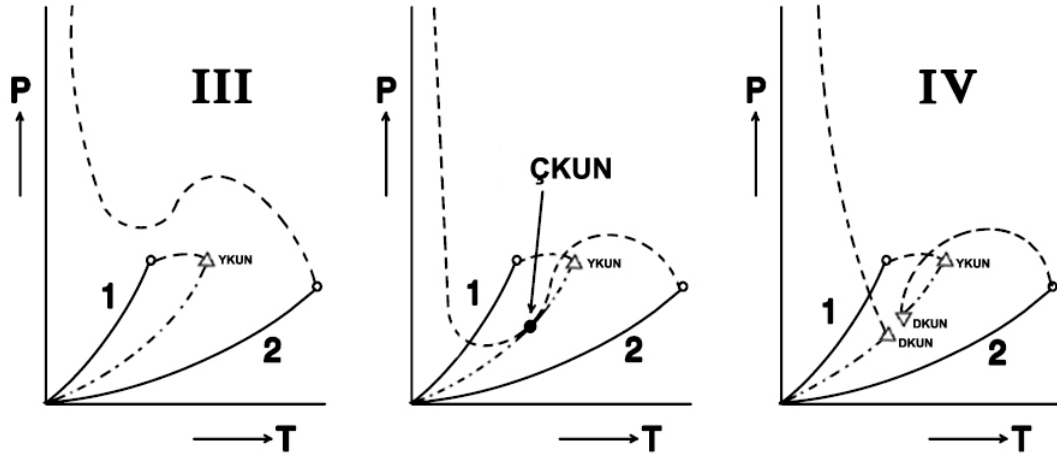
Şekil-3.18.'de, 1 ve 2 ile işaretlenen düz eğriler, buhar basıncı eğrilerini göstermektedir. Açık daireler, saf bileşen kritik noktalarını ve küçük üçgenler kritik son noktaları (DKUN, YKUN) temsil eder. Kritik bir son noktanın, bir üç faz çizgisinin bir kritik çizgi ile birleştiği veya ayrıştığı bir nokta olduğunu hatırlatırız. Şekil-3.18.'deki kesikli eğriler; kritik eğrileri, kesikli noktalı eğrileri; S_1S_2G üç fazlı çizgiyi temsil eder ve üçlü kritik nokta ise düz kapalı bir daire şeklinde gösterilir.

3.4.2. Çift Kritik Uç Nokta

İki tür faz davranışı arasındaki ikinci bir geçiş durumu, çift kritik son nokta veya uç noktadır (ÇKUN). Bir ÇKUN içeren bir ikili karışım, Tip III ve Tip IV faz davranışları arasında bulunan faz davranışını gösterir. Bu durum Şekil-3.19.'da gösterilmektedir.

Şekil-3.19.'da 1 ve 2 ile işaretlenen düz eğriler buhar basıncı eğrilerini temsil etmektedir. Açık daireler saf bileşen kritik noktalarını ve küçük üçgenler kritik son noktaları temsil eder. Kesikli eğriler kritik eğrileri temsil eder. Kesikli noktalı eğriler S_1S_2G üç fazlı çizgileri temsil eder ve ÇKUN kapalı daire şeklinde gösterilir. Şekil-3.19.'daki çift kritik son nokta, bir Tip III faz diyagramının P - T projeksiyonundaki buhar-sıvı kritik

eğrisinin, üç fazlı çizgi S_1S_2G 'ye değdiği noktadır. Bileşen 2'nin kritik noktasından çıkan buhar-sıvı kritik eğrisindeki minimum basınç, üç faz çizgisinin altında ise, Şekil-3.19.'daki en sağdaki diyagramda olduğu gibi üç faz çizgisi kesilir.



Şekil-3.19. P - T düzlemindeki ÇKUN. Bir ÇKUN'nın bir P - T projeksiyonunda Tip III ve Tip IV faz davranışı arasındaki geçiş durumunu oluşturduğu gösterilmiştir [58].

Üç fazlı hattın düşük sıcaklık dalında yüksek kritik uç nokta bulunurken, üç fazlı hattın yüksek sıcaklık dalında düşük kritik uç nokta bulunur. Bu, Tip IV faz davranışına neden olur. Çift kritik uç noktaya Tip IV faz davranışından yaklaşırsak, çift kritik uç nokta bir yüksek kritik uç nokta ve iki farklı üç fazlı hattın bir düşük kritik uç noktanın birleştiğinde oluşur.

ÇKUN global bir geçiş halidir, yani, kritik eğrilerin topolojisi ile ilgili olarak bir ÇKUN gösteren sistemin P - T projeksiyonunda tuhaf olan hiçbir şey olmaz. ÇKUN kritik eğride, kritik bir fazın ($S_1 = S_2$) bir buhar fazıyla bir arada bulunduğu bileşen 2'nin kritik noktasından çıkan noktadır. ÜKN gibi, ÇKUN de yalnızca yarı ikili karışımlarda deneysel olarak bulunabilir. Brunner [85] ÇKUN'ı "kritik olmayan" bir nokta olarak nitelemekle birlikte, n -alkanlar (1)+amonyak (2) karışımlarının Brunner [85] tarafından yapılan deneysel bir araştırma ÇKUN'nın varlığını göstermektedir. Sözde ikili karışım $n\text{-C}_{18.5}\text{H}_{39}$ (1) + NH_3 (2) 'de, kritik eğrisinin P - T projeksiyonu, S_1S_2G üç fazlı çizginin sadece 0,05 MPa üzerinde uzanır ve hemen hemen buna paraleldir. Sözde bileşen olan $n\text{-C}_{18.5}\text{H}_{39}$, n -oktadekan ve n -nonadekandan oluşur.

Bir çift kritik uç noktayı tanımlayan matematik denklemlerinin türetilmesi basit termodinamik bağıntılardan yapılabilir. Şartlardan biri, tanjant eğimi koşuludur. Kritik eğrisinin eğiminin, çift kritik uç noktadaki S_1S_2G üç fazlı çizginin eğimine eşit olduğu gerçeğinden yola çıkılır. P - T projeksiyonundaki üç fazlı çizginin eğimi Denklem (3.8)'in

$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 \quad (3.11.a)$$

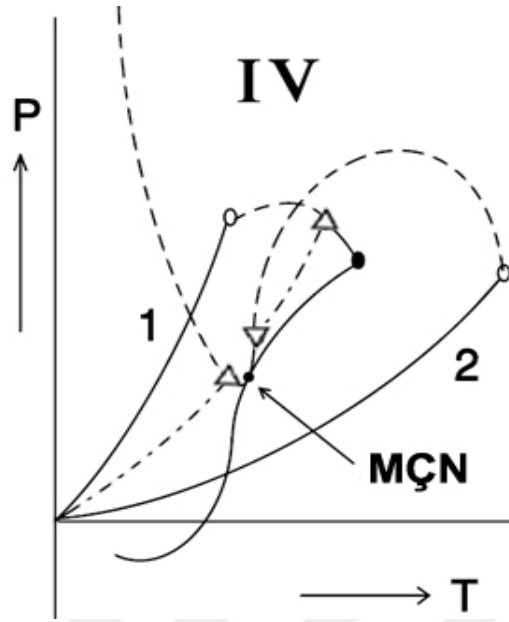
$$\frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \quad (3.11.b)$$

gibi konsantrasyonlara göre türevi alınıp eşitliklerin çözümü ile bulunur. Spinodal eğrinin eğiminin x_1 - x_2 düzleminde belirsiz olması gerçeğinden çıkarılabilir [10].

3.4.3. Matematiksel Çifte Nokta

İki faz davranışı arasındaki üçüncü bir geçiş durumu matematiksel çift nokta (MÇN) tarafından verilir. İkili bir karışımın P , T , x uzayında iki kritik eğri kesişirse MÇN oluşur [10]. Bu bölümde, iki tür MÇN'nin var olduğu kanıtlanacaktır: kararlı ve kararsız olan. Global faz diyagramında, MÇN'ler iki farklı faz davranışı arasındaki bir sınır oluşturabilir.

Kararsız olan bir MÇN'yi düşünerek başlayacağız. MÇN'yi gösteren ikili bir karışımın bir örneği Şekil-3.20.'de verilmiştir. Bu şekilde, P - T projeksiyonunun iki tipteki faz davranışı arasında bir geçiş durumu oluşturmadığı gösterilmektedir yani, bu şekildeki Tip IV faz davranışı gösterilmektedir. Şekil-3.20.'de, 1 ve 2 ile işaretlenen düz eğriler, buhar basıncı eğrilerini temsil eder. Açık daireler saf bileşen kritik noktalarını ve kritik son noktaları temsil eder. Noktalı eğriler kritik eğrilerin istikrarlı kısımlarını temsil eder. Kesik çizgili eğriler, S_1S_2G üç fazlı çizgileri göstermektedir. Yarı-kararlı ve kararsız kritik eğriler, düz çizgi ve MÇN ise kapalı bir daire olarak gösterilmektedir.



Şekil-3.20. Matematiksel bir çifte nokta içeren bir P - T projeksiyonunun şematik çizimi [58].

,Denklem (3.8) ile verilen kritik çizgi

$$\chi = \chi(x_1, x_2; w_1, w_2, w_{12}) = 0$$

şeklindeydi, kararsız kısmın yarı-kararlı ve kararlı kısma dönüştüğü kritik eğrideki noktaları veren eşitlik ise

$$\Sigma(x_1, x_2) = \frac{\partial \chi}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \chi}{\partial x_2} \alpha_1 \quad (3.9)$$

idi. Buradan MÇN için

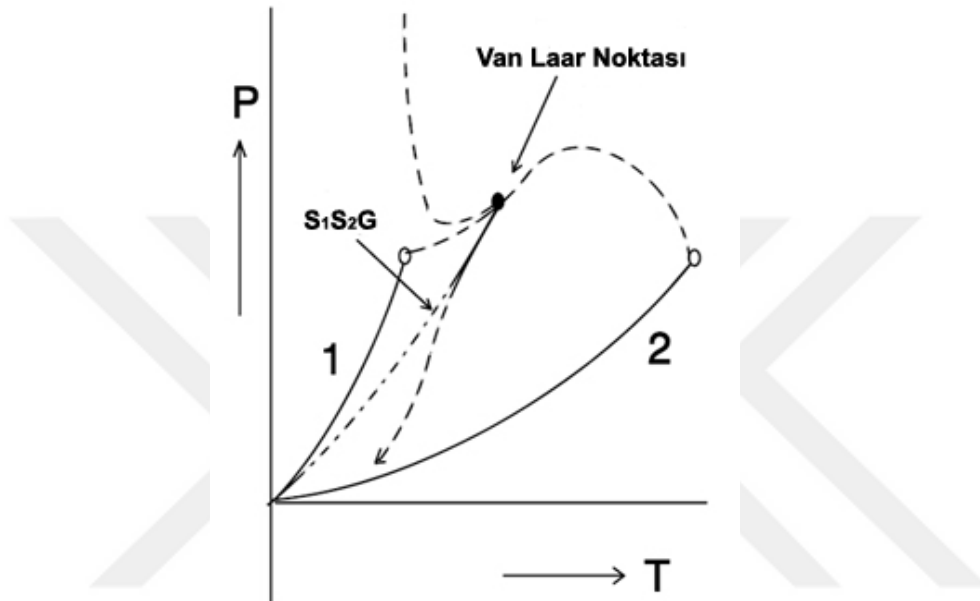
$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 ; \quad \frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \quad (3.12)$$

ve

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \Sigma}{\partial x_2} \alpha_1 = 0 \quad (3.13)$$

denklemlerini sağlanmasıyla matematiksel çift nokta elde edilir.

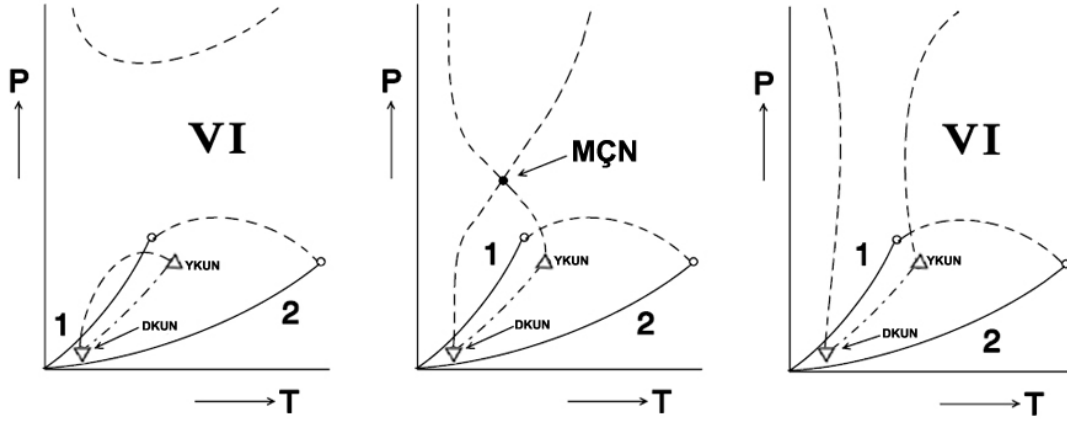
Eğer birinci tür bir MÇN'de serbest enerjisinin beşinci türevi sıfıra eşit ise, MÇN üçlü bir yapıdadır ve oluşan üçlü kritik matematiksel çift noktaya ise "van Laar noktası" [14, 15] denir. van Laar noktası, Meijer tarafından adlandırılmıştır ve matematiksel çift nokta eğrisinin kararlı olduğu tek noktadır.



Şekil-3.21. van Laar noktası ile ikili bir karışımın kritik eğrilerinin şematik P - T projeksiyonu [58].

Şekil-3.21'de van Laar noktalı bir ikili sistemin kritik eğrilerinin P - T projeksiyonu gösterilmektedir. van Laar noktasında iki kritik eğri ve üç fazlı hattan oluşan dört dallanma aynı olur. Dört koldan biri kararsızdır. van Laar noktası Şekil-3.21.'de siyah bir nokta ile temsil edilmektedir. Bütün kritik eğriler bu şekillerde kesikli çizgilerle temsil edilmektedir.

İkinci tür matematik çift noktalar, birçok sistemde deneysel olarak belirlenmiştir. Schneider [86] tarafından deneme amaçlı ikinci tür MÇN'ler hakkında kapsamlı bir genel bakışa yer verilmişse de, Schneider MÇN terimini kullanmamıştır. İkinci tip MÇN'nin şematik çizimi Şekil-3.22.'de gösterilmektedir.



Şekil-3.22. P - T düzleminde ikinci tür MÇN. İkinci türden bir MÇN'ye sahip bir P - T projeksiyonunun, Tip VI faz davranışının iki farklı formu arasındaki geçiş hali oluşturduğu gösterilmiştir [58].

BÖLÜM 4

ÜÇ DURUMLU İKİLİ KARIŞIMLARIN GLOBAL FAZ DAVRANIŞLARINI ELDE ETMEK İÇİN BAZI DURUM DENKLEMLERİ

4.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli

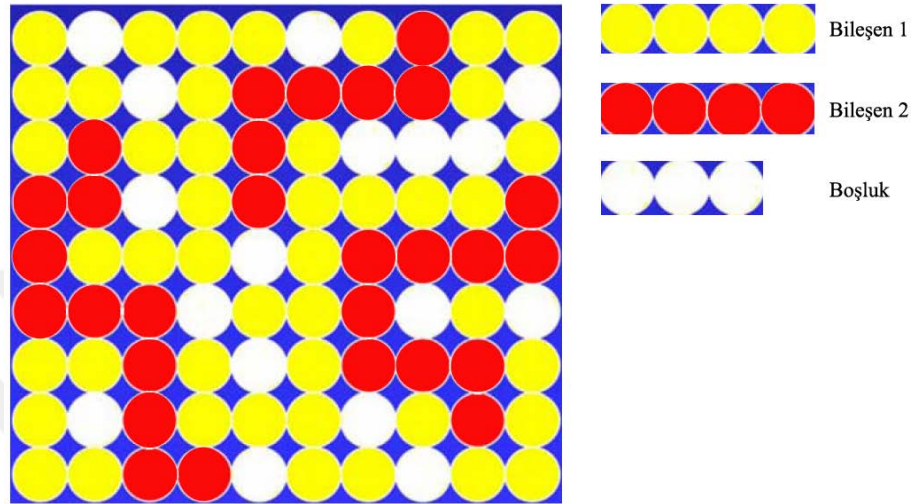
İki bileşenli örgü-gaz modeli iki bileşenli sistemlerin kritik davranışlarını araştırmak için Guggenheim tarafından geliştirilmiştir [87]. Modele göre, her bir parçacık birer örgü noktasını işgal ediyordur. Oluşan karışımın serbestlik enerjisinde herhangi bir artış olduğu vakit ise homojen karışım iki faza ayrılmaktadır ve bu iki fazın molekül yoğunlukları aynı kabul edilmektedir ki bu ise bize modelin bir dezavantajı olduğunu gösterir. Bu durumda, gaz-sıvı dengeleri için bu denklem kullanılamayacaktır. Bununla birlikte, tek bileşenli sistemde örgü-gaz modeli, farklı yoğunluklarda birlikte bulunan iki fazı vermektedir. İki bileşenli örgü-gaz modeli, tek bileşenli örgü-gaz modeli ile iki bileşenli bir sistem için Guggenheim'in örgü teorisini birleştirmektedir. Bu ise üçlü bir sistem için kurallı çözümler teorisidir, yani bileşenlerden birinin moleküllerinin ne aynı tür ne de farklı tür moleküllerle etkileşmemesidir [88].

Şekil-4.1. deki örgü sisteminde N_1 molekül bileşen 1, N_2 molekül bileşen 2, ve N_0 tane boşluk bulunan yani, ne bileşen 1 ne de bileşen 2 moleküllerince işgal edilmiş, öyle ki toplam örgü sayısı da N olacaktır. Bu durumda $N=N_1+N_2+N_0$ 'dır. Moleküller arasındaki molekül çifti için etkileşme enerjisi, moleküle (uzak olan komşular ihmal edilirse) en yakın komşu sayısına bağlıdır bu durumda bileşen 1'in bir molekül çifti için

etkileşme oranı, $-\frac{2w_1}{z}$ dir ve z en yakın komşu sayıdır. Doğal olarak saf bileşen 1'in konfigürasyonel enerjisi $-Nw_1$ olacaktır. Farklı iki molekül arasındaki etkileşme enerjisi ise

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

dir. Burada w_0 , değişim enerjisidir yani, N_1 'in bir molekülünün ile N_2 'nin bir molekülünün değişimi için gerekli enerji $2w_0$ 'dır.



Şekil-4.1. Üç durumlu iki bileşenli örgü-gaz modelinin şematik gösterimi.

Toplam N örgü noktalı bir sistemin konfigürasyonel enerjisi sıfırıncı yaklaşım kullanılarak yazılabilir. Sıfırıncı yaklaşım, boşluklar ile moleküllerin örgüdeki konfigürasyonu, konfigürasyonel enerjisinden bağımsızdır. Bu durumda konfigürasyonel serbest enerji [88],

$$F_c = -N_1 w_1 - N_2 w_2 + N x_0 x_1 w_1 + N x_0 x_2 w_2 + N x_1 x_2 w_0 + N k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0) \quad (4.1)$$

dir. Örgü noktası başına konfigürasyonel serbest enerji ise

$$f(x_1, x_2) = -x_1 w_1 - x_2 w_2 + x_0 x_1 w_1 + x_0 x_2 w_2 + x_1 x_2 w_0 + k_B T (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0) \quad (4.2)$$

olacaktır [88]. Denklemden T sıcaklık; $x_1 = N_1/N$, $x_2 = N_2/N$, ve $x_0 = N_0/N$ olmak üzere konsantrasyonlardır. Denge halindeki iki faz için olması gereken, bileşenlerin kimyasal potansiyellerinin ve basınçlarının her iki fazda da aynı olmasıdır.

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, N, N_{j \neq i, \neq 0}} \quad (i = 1, 2) \quad (4.3)$$

şeklinde tanımlanan kimyasal potansiyel f cinsinden,

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \quad , \quad \mu_2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (4.4)$$

ve

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N_1, N_2} \quad (4.5)$$

olarak tanımlanan basınç ise

$$-PV_0 = f - x_1 \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} - x_2 \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (4.6)$$

şeklini alır, burada ise V_0 , örgü noktası başına düşen hacimdir.

4.2. van der Waals Denklemi

İkili karışımları oluşturan bileşenlerden, bileşen 1'in N_1 molekülüne, bileşen 2'nin ise N_2 molekülüne sahip olduğu durumda van der Waals denklemi,

$$F = -NRT \ln \left[\left(\frac{V}{Nb} - 1 \right) \right] - a \frac{N^2}{V} + NRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + N[x_1 f_1(T) + x_2 f_2(T)] \quad (4.7)$$

Helmholtz serbest enerjisiyle tanımlanır ve Denk. (4.7)'de ki T sıcaklık; V hacim; R ise gaz sabitidir ve

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

'dir. f_1 ve f_2 ise faz dengelerinde etkisi olmayan fonksiyonlardır [3]. Denklem (4.7)'nin V 'ye göre türevi alınır ise

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{NRT}{[V - Nb]} - a \frac{N^2}{V^2} \quad (4.8)$$

bulunur ki buradan van der Waals durum denklemi elde edilmiş olur. Buradaki a ve b mol-kesirlerine bağlıdır. b 'nin sabit ve a 'nın da

$$a = w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + 2w_{12} x_1 x_2 \quad (4.9)$$

formunda quadratik bir yapıda olduğu kabul edilir.

Üç durumlu sistemlerde ise (4.7) denklemi,

$$\begin{aligned} \bar{G} &= F \frac{b}{RTV} \\ \bar{G} &= \gamma_1 \ln \gamma_1 + \gamma_2 \ln \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_2) \ln(1 - \gamma_1 - \gamma_2) \\ &\quad - (RTb)^{-1} [w_1 \gamma_1^2 + w_2 \gamma_2^2 + 2w_{12} \gamma_1 \gamma_2] + \gamma_1 \bar{f}_1(T) + \gamma_2 \bar{f}_2(T) \end{aligned} \quad (4.10)$$

şeklinde yazılabilir [3] burada,

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

boyutsuz yoğunluk ölçümleri ve $\bar{G}$, boyutsuz serbest enerjisidir. Buradan yeni bir serbest enerji [3],

$$P_\sigma = \bar{a}xy + \bar{b}xy + \bar{c}xy + x \ln x + y \ln y + (z - \sigma) \ln z \quad (4.11)$$

olarak elde edilir, burada

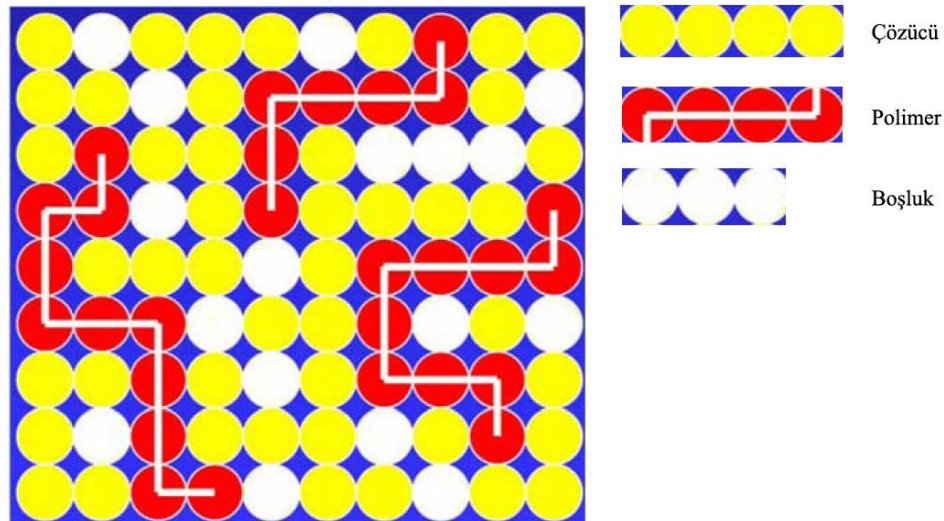
$$x = \gamma_1, \quad y = \gamma_2, \quad z = 1 - \gamma_1 - \gamma_2 = 1 - x - y$$

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

'dir. $\sigma=0$ olur ise, P_σ ifadesi $\bar{G}$ Gibbs potansiyeli ile özdeştir. $\sigma=1$ olduğunda ise üç bileşenli model ile van der Waals modeli arasındaki fark b 'nin sabit, a 'nın da denklem (4.9) da olduğu gibi ve denklem (4.11) serbest enerjisine $-\ln z$ ek terimidir.

4.3. Polimer Çözeltiler için Flory-Huggins Tompa Modeli

Polimer çözeltilerin faz davranışlarını incelemek için geliştirilen model Flory-Huggins teorisidir [89]. Flory-Huggins Tompa modeli Şekil-4.2.'de olduğu gibi karışımı oluşturan moleküllerin bir kristalin örgü noktalarını doldurdukları görülmektedir. Flory-Huggins Tompa modelinin temsil ettiği sistem üç durumlu bir sistemdir. Kristalin örgü noktaları, çözücü ve çözünen polimer monomerleri yani sırasıyla bileşen 1 ve bileşen 2 molekülleriyle doldurulmuştur. Fakat çözünen ve çözücü molekülleri tarafından işgal edilmemiş yerler de vardır ki bu durum ikili polimer çözeltiler için Flory-Huggins Tompa modelini Flory-Huggins modelinden ayırır. Buradan da anlaşılacağı üzere Tompa, örgü gaz modelini ve polimer çözeltiler için Flory-Huggins Modelini birleştirmiştir [90, 91].



Şekil-4.2. Flory-Huggins Tompa modelinin şematik gösterimi.

Serbest enerji, Şekil-4.2.'de görüldüğü üzere örgü noktalarını işgal etme durumlarına göre moleküller alan yaklaşımından ifade edilebilir. Örgü-gaz modelindeki gibi yerleştirme yapacak olursak, çözücü molekülleri tarafından işgal edilen yerlerin sayısı n_1 ve polimer moleküllerinin tarafından işgal edilen yerlerin sayısı n_2 olduğu varsayalım. Her bir polimer molekülü r halkadan oluşur; Dolayısıyla zincir molekülü tarafından işgal edilen alanların sayısı rn_2 'dir. n_0 ise ne çözücü ne de çözünen moleküllerince işgal edilmiştir yani bunlar boşluklardır. Bu durumda toplam örgü noktası sayısı da $L = n_1 + rn_2 + n_0$ 'dır. Bu durumda çözücü yoğunluğu $x_1 = n_1/L$ ve polimer moleküllerinin yoğunluğu $x_2 = rn_2/L$ olmak üzere sistemin serbest enerjisi,

$$F(x_1, x_2) = U - TS \quad (4.12)$$

şeklinde yazılabilir. Denklemden T sıcaklık (k_B Boltzman sabiti cinsinden), U enerji ve S entropisi $1/k_B$ cinsindendir. Sistemin U iç enerjisi; w_1 , w_2 , w_{12} etkileşme enerjisi parametreleri olmak üzere,

$$U = -(w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) \quad (4.13)$$

ile verilir. Sistemin S entropisi,

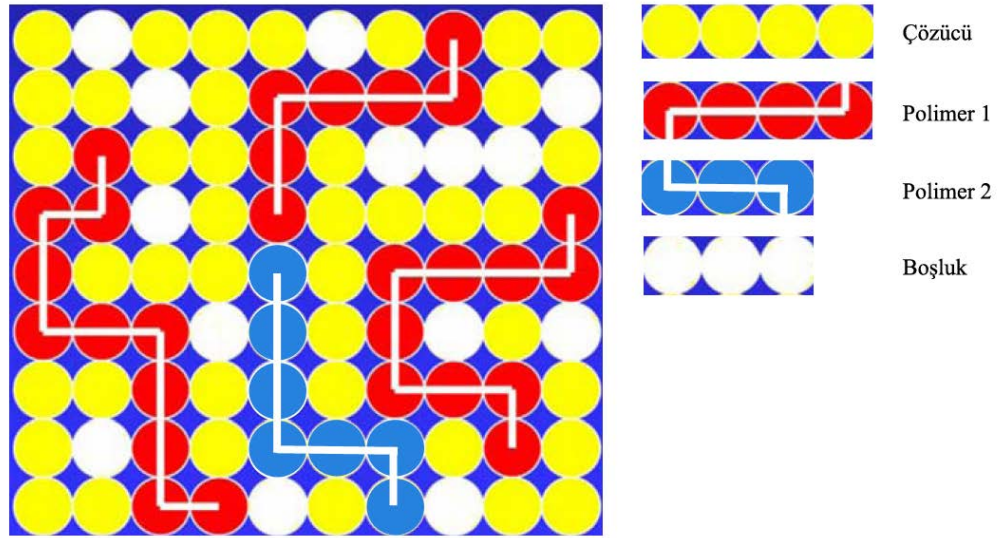
$$S = -(x_1 \ln x_1 + \frac{1}{r} x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0) \quad (4.14)$$

dir [10]. Burada r , polimer zincirindeki halka sayısı ya da zincir uzunluğudur.

4.4. Modife Edilmiş Tompa Modeli

Polimer karışım sistemlerinin kritik faz davranışlarını incelemek üzere Gençaslan [19, 93], Schouten ve arkadaşlarının örgü-gaz modeli ile Flory-Huggins teorisini birleştirmişler ve oluşturulan modele modife edilmiş Tompa modeli adını vermişlerdir.

Şekil-4.3.'de modife edilmiş Tompa modelinde, karışımı oluşturan moleküllerin bir kristalin örgü noktalarına yerleşmiş oldukları düşünüldüğünde, örgü noktalarının işgal edilme olasılığı üç durumla mümkündür. Birincisi, örgüde boşlukların bulunma olasılığı veya çözücü moleküllerince işgal edilme olasılığıdır. İkincisi ise Tip I moleküllerince işgal edilme olasılığıdır ve üçüncüsü Tip II moleküllerince işgal edilme olasılığıdır. Böylece moleküler alan yaklaşımında modife edilmiş Tompa modeli üç durumlu ikili gaz-sıvı sistemini tanımlar. r_1 zincir uzunluğu faktörüyle birinci tip moleküller r_2 zincir uzunluğu faktörüyle ikinci tip moleküllerin zincir uzunlukları belirtilir. Bu da Flory-Huggins Tompa modeline benzerdir. Ancak yeni modelde, farklı olarak bir yerine iki farklı tipte polimer molekülü vardır. Ortak bir çözücü içinde iki polimerden oluşan üçlü bir karışım sistemine de uygulanabilir. Bu durumda, örgü noktalarında boşlukların bulunması yoğunluğunun yerine çözücü yoğunluğunun dikkate alınması gerektiği görülmektedir [93].



Şekil-4.3. Modife edilmiş Tompa modelinin şematik gösterimi.

Modife edilmiş Tompa modelinin serbest enerji ifadesi, Flory-Huggins Tompa modeline benzerdir. Burada da moleküler alan yaklaşımı kullanarak denklem (4.12) ve denklem (4.13) kullanılırken, $r_1 n_1$; polimer 1 moleküllerince işgal edilen, $r_2 n_2$; polimer 2 moleküllerince işgal edilen ve n_0 ise çözücü moleküllerince işgal edilen örgü nokta sayısı olup toplam örgü nokta sayısı ise $L = r_1 n_1 + r_2 n_2 + n_0$ olacaktır. Bu durumda bileşenlerin yoğunluğu $x_1 = r_1 n_1 / L$; $x_2 = r_2 n_2 / L$ polimer 1 ve polimer 2 moleküllerinin konsantrasyonudur. Normalizasyon şartından $x_1 + x_2 + x_0 = 1$ olacaktır. Buradan, denklem (4.14)'de verilen S entropisi,

$$S = -\left(\frac{x_1}{r_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{r_2} \ln x_2 + x_0 \ln x_0\right) \quad (4.16)$$

şeklini alır [19, 93]. Burada r_1 , polimer 1'in ve r_2 , polimer 2'nin zincir uzunluğudur.

4.5. Modife Edilmiş van der Waals Durum Denklemi

Gençaslan ve Keskin [30], van Laar noktası ve civarında, eşit olmayan moleküllerden oluşan bir ikili karışımın kritik çizgilerini incelemek için modife edilmiş Tompa modelini van der Waals denklemiyle birleştirdi. van Laar noktası, ilk olarak Meijer [14] tarafından kullanılmıştır ve matematiksel çift nokta eğrisinin kararlı olduğu tek noktadır. Üçlü kritik nokta ile çift kritik bitiş noktasının kesiştiği noktadır. Gençaslan ve Keskin, geliştirdikleri yeni modeli kullanarak, eşit olmayan moleküllerden müteşekkil bir ikili karışımın kritik çizgileri ve faz davranışlarını van Laar noktası ve civarı için hesaplamışlar ve sonuçları x_1 - x_2 düzleminin [30] yanısıra P - T düzleminde [31] ifade etmişlerdir. Elde ettikleri faz davranışlarını Scott ve van Konynenburg ikili faz diyagram sınıflandırmasına göre de tartışmışlardır.

Modife edilmiş Tompa modeli ve van der Waals denkleminin serbest enerjisine, moleküler alan yaklaşımı içinde bakacak olur isek; yine denklem (4.12) ve (4.13) aynı kalırken S entropisi, σ parametresinin eklenmesiyle,

$$S = -\left(\frac{x_1}{r_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{r_2} \ln x_2 + (x_0 - \sigma) \ln x_0\right) \quad (4.17)$$

olur. Dikkat edilirse $\sigma=0$ olduğunda, örgü gaz modeli ve Flory-Huggins Tompa ve modife edilmiş Tompa modeli; $\sigma=1$ alındığında ise van der Waals denklemi için entropi ifadesi elde edilmiş olur. σ parametresi, her bileşen için b van der Waals hacim parametresi rolünü alır. Böylece, örgü noktası başına genelleştirilmiş serbest enerji ifadesi,

$$f(x_1, x_2) = \frac{F(x_1, x_2)}{L} = -(w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) + T \left(\frac{x_1}{r_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{r_2} \ln x_2 + (x_0 - \sigma) \ln x_0 \right) \quad (4.18)$$

şeklinde olur. Yine dikkat edilirse Denklem (4.18) serbest enerji ifadesi;

- a) $r_1=r_2=1, \sigma=0$ alınır ise iki bileşenli örgü-gaz modeli,
- b) $r_1=r_2=1, \sigma=1$ alınır ise van der Waals denklemi,

- c) $r_1=1, r_2 \neq 1, \sigma=0$ alınır ise Flory-Huggins Tompa modeli,
- d) $r_1 \neq 1, r_2 \neq 1, \sigma=0$ alınır ise modife edilmiş Tompa modeli
- e) $r_1 \neq 1, r_2 \neq 1, 0 < \sigma \leq 1$ olduğunda ise van der Waals denklemi ve modifiye Tompa modelinin birleştirilmiş hali olan modife edilmiş van der Waals durum denklemini verecektir [30,31].

Denklem (4.13)'de verilen U enerjisi;

$$U = -\frac{1}{2}(u_1x_1^2 + u_2x_2^2 + u_0x_0^2) - (x_1 + x_2)u_0 + \frac{1}{2}u_0 - \mu_1x_1 + \mu_2x_2 \quad (4.19)$$

şeklini alır ve burada $u_1 = w_0 + w_1 - w_2$, $u_2 = w_0 + w_2 - w_1$, $u_0 = w_1 + w_2 - w_0 = w_{12}$ 'dir. Denklem (4.19) kullanılarak kombine edilmiş modelin serbest enerjisi, geometrik ortalama koşul olarak adlandırılan $w_{12} = 2\sqrt{w_1w_2}$ ile hesaplamayı basitleştirilir.

Son olarak,

$$-PV_0 = F - x_1\left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_2} - x_2\left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)_{x_1} \quad (4.20)$$

Kullanılmasıyla [19, 30, 31], motife edilmiş van der Waals durum denklemini

$$PV_0 = T \left[\frac{(x_1 + x_2)\sigma}{x_0} + (\sigma - 1) \ln x_0 + \frac{(r_2x_1 + r_1x_2)\sigma}{r_1r_2} - (x_1 + x_2) \right] - (w_1x_1^2 + w_2x_2^2 + w_{12}x_1x_2) \quad (4.21)$$

olarak elde edilir. V_0 'nın örgü-gaz modelindeki bir hücrenin hacmi veya van der Waals gazındaki katı küre hacmi olduğu koşuldan bulunabilir. Durum denklemini kullanarak, yani, Denklem (4.21), sıcaklık ve basınç doğrudan x_1 ve x_2 mol kesirlerinden türetilebilir [19, 31].

BÖLÜM 5

POLİMER ÇÖZELTİLERİN NEGATİF BASINÇ ALTINDA FAZ GEÇİŞ NOKTASI (CROSSING POINT) VE CİVARINDAKİ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI

5.1. Negatif Basınç ve Polimer Çözeltilerin Global Faz Diyagramları

Tezin giriş kısmında polimerlerin ve polimer karışımlarının bilim ve teknolojiadaki önemi vurgulanmıştı. Dolayısıyla kimya mühendisleri, fizikçiler ve fizikokimyacılar, polimerler ve polimer karışımlar üzerine gerek teorik gerekse deneysel çalışmalarla gittikçe daha fazla mesai harcamaktadırlar. Polimer karışımların global faz davranışları ve faz geçişleri polimer bilimi ve mühendisliğinde çok önemli rol oynar. Faz davranışları, polimer malzemenin morfolojisini, mekanik özelliklerini vs. belirler. Yani, polimer ve polimer karışımların global faz davranışlarının üzerinde çalışılması, bilinmesi kaçınılmazdır.

Polimer-çözücü karışım sistemlerinin global faz davranışları ile ilgili literatürde birçok çalışma bulmak mümkündür [17-19, 26-29, 38]. Ancak, negatif basınç altında bu faz davranış tipleri hakkında yeterince çalışma yapılmamıştır. Zira son zamanlara kadar, negatif basıncın fiziksel bir anlamının olmadığı öne sürülmekteydi. Oysa ki son zamanlardaki çalışmalar gösterir ki negatif basınç anlamlıdır [45, 46] ve bu anlam doğrultusunda faz davranışları nasıl olacaktır? İşte bu tezde polimer çözeltilerin, yani bir polimer ve bir çözücünden oluşan sistemde, bir faz geçiş mekanizmasının gerçekleştiği “kesişim noktası” (crossing point) ve civarındaki global faz davranışları, üç durumlu ikili gaz-sıvı örgü modeli ailesinden Flory-Huggins Tompa modeli [32, 39] kullanılarak negatif basınç altında da araştırıldı. Elde edilen faz diyagram davranışları, faz diyagram sınıflandırmaları konusunda oldukça yaygın kullanılan Scott ve van Konynenburg [1] ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışılmıştır.

5.2. Hesaplama Detayları

Polimer çözeltilerin negatif basınç altında global faz davranışlarının elde edilmesi ve bunların sınıflandırılması için önce sistemin serbest enerji ifadesinin yazılması gerekir. Daha sonra, durum denkleminin elde edilmesi ve kritik çizgilerinin hesaplanması en uygun yoldur. Bunun için ise sistemin serbest enerjisi ve ileri mertebeden türevlerinin hesaplanması gereklidir. Analitik hesaplamalar MAPLE Computer Algebra programı, sayısal hesaplamalar ise FORTRAN kullanılarak yapıldı.

5.2.1. Serbest Enerji ve Durum Denklemi

Polimer çözeltilerin negatif basınç altında da kritik çizgilerini elde etmek için öncelikle gerekli olan sistemin serbest enerjisi tespit etmek için de çeşitli modeller öne sürülür ki bu tezde Flory-Huggins Tompa (kısaca Tompa modeli de denilebilir) modeli [32, 39] kullandı. Kesim 4.3’de bahsedilen Flory-Huggins Tompa modeli kullanılarak polimer-çözücü sisteminin serbest enerjisi,

$$\begin{aligned} \frac{F}{V_0} = & -(w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) \\ & + T(x_1 \ln x_1 + \frac{x_2}{r} \ln x_2 + x_0 \ln x_0) \end{aligned} \quad (5.1)$$

ile ifade edilir ki burada V_0 referans hacmi (örgü-gazdaki bir hücre hacmi); μ_1 ve μ_2 çözücünün ve polimer moleküllerinin kimyasal potansiyeli; w_1 , çözücü molekülleri arasındaki etkileşim enerji parametreleri, w_2 , polimer molekülleri arasındaki etkileşim enerji parametreleri ve w_{12} , çözücü ve polimer molekülleri arasındaki etkileşimi temsil eder. Denklem (5.1)’ de ki birinci parantez içi etkileşim enerjisini, ikinci parantez içi ise sistemin entropisini verir. T sıcaklığı k_B Boltzmann sabiti cinsindendir [10]. Diğer yandan örgü noktası başına basınç [19,30, 31],

$$PV_0 = -F + x_1 \left(\frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} + x_2 \left(\frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (5.2)$$

ile hesaplanır [19]. Denklem (5.1) ve (5.2) kullanılarak Tompa modeli için durum denklemi,

$$PV_0 = -(w_1x_1^2 + w_2x_2^2 + w_{12}x_1x_2) + \left[\left(\frac{1}{r} - 1 \right) x_2 - \ln x_0 \right] \quad (5.3)$$

şeklinde bulunur [93].

Ayrıca serbest enerji ifadesinin ikinci türevi, spinodal sıcaklığını; üçüncü türevi, kritik çizgileri; dördüncü türevi, kritik çizgilerin kararsızlık başlangıcını ve beşinci türevi ise üçlü kritik noktayı belirlemede kullanılır [14-16, 85].

5.2.2 Kritik Çizgilerin Hesaplanması

Negatif basınç altında polimer çözeltilerin bir faz geçiş mekanizmasının gerçekleştiği faz geçiş noktası (crossing point) ve civarındaki global faz davranışlarını incelemek için kritik çizgiler hesaplanmalıdır. Bu hesaplama için önce sistemin Helmholtz serbest enerjisinin H Hessian determinanı, yani spinodal şartı verilmelidir. Sistemin serbest enerjisinin Hessian determinanı [10],

$$H = \begin{pmatrix} \alpha_1 + \alpha_0 & \alpha_0 \\ \alpha_0 & \alpha_2 + \alpha_0 \end{pmatrix} = \alpha_0\alpha_1 + \alpha_0\alpha_2 + \alpha_1\alpha_2 = 0 \quad (5.4)$$

ile bulunur ki burada $u_1 = 2w_1 - w_{12}$, $u_2 = 2w_2 - w_{12}$ ve $u_0 = w_{12}$ olmak üzere

$$\alpha_1 = \frac{T}{x_1} - (u_1 + \Delta), \alpha_2 = \frac{T}{rx_1} - (u_2 - \Delta) \text{ ve } \alpha_0 = \frac{T}{x_0} - u_0 \quad (5.5)$$

şeklindedir ki burada Δ , enerji parametrelerinin sadece özel değerleri ile elde edilen faz geçiş noktasından sapma katsayısıdır; $\Delta > 0$ olduğunda negative sapmayı, $\Delta < 0$ olduğunda ise pozitif sapmayı gösterir [28, 29]. Denklem (5.3), yoğunluk parametreleri yani x_1 ve x_2 mol kesirleri cinsinden $T(x_1, x_2)$ spinodal sıcaklığını

$$AT^2 - BT + C = 0$$

formunda [10] verir ki burada A, B ve C katsayıları,

$$\begin{aligned}
A &= x_1 + rx_2 + x_0, \\
B &= u_1x_1(rx_2 + x_0) + u_2x_2r(x_1 + x_0) + u_0x_0(x_1 + rx_2), \\
C &= (u_0u_1 + u_0u_2 + u_1u_2)rx_0x_1x_2
\end{aligned} \tag{5.6}$$

şeklindedir. Öte yandan kararlı, kararsız veya yarı kararlı olup olmadığına bakılmaksızın kritik noktaların yeri, Helmholtz serbest enerjisinin üçüncü türevi ile yani,

$$\chi(x_1, x_2) = \frac{\partial T}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial T}{\partial x_2} \alpha_1 \tag{5.7}$$

eşitliği ile bulunur [16]. Denklem (5.1) ve (5.4)'nin (5.7)'de kullanılmasıyla kararlı, kararsız veya yarı kararlı olup olmadığına bakmaksızın kritik çizgiye veren ifade,

$$\chi(x_1, x_2) = \frac{x_1}{[T - x_1(u_1 + \Delta)]^3} + \frac{\frac{x_2}{r}}{\left[\frac{T}{r} - x_2(u_2 - \Delta)\right]^3} + \frac{x_0}{(T - x_0u_0)^3} = 0 \tag{5.8}$$

olarak hesaplanır [28, 29]. Kritik çizgilerin kararlı, kararsız veya yarı kararlı kısımlarını bulmak için serbest enerjinin bir sonraki türevinin yani,

$$\Sigma(x_1, x_2) = \frac{\partial \chi}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \chi}{\partial x_2} \alpha_1 = 0 \tag{5.9}$$

hesaplanması gerekir [28, 29].

Bir faz geçiş mekanizmasının yer aldığı faz geçiş noktasında iki çizgi buluşur ve kollar yer değiştirir. Kaynak [10, 28, 29]'da bu konuda detaylı bilgiler bulunabilir. Bu faz geçiş noktası, karşım sisteminin etkileşme enerjisi parametrelerinin ancak belli değerleri ile gerçekleşir. Mevcut tezde, etkileşme enerjisi parametrelerinin bu değerleri, Denklem (5.4) ve (5.8)'in aynı anda sağlanması ile elde edilir. Denklem (5.4) şartı sağlandığında görülür ki kritik çizgi üç ana kısımdan oluşur; sol, sağ ve üst köşeden başlayarak x_1 - x_2 düzlemini iki parçaya ayıran bir doğru çizgi vardır. Buna göre (5.4) şartının gerektirdiği enerji parametreleri ve söz konusu düz kritik çizginin denklemi zincir uzunluğu faktörünün de fonksiyonu olarak şu şekildedir:

i. $\alpha_1 = \alpha_2 = 0$ şartı: $(u_1 + \Delta) = (u_2 - \Delta)\sqrt{r}$ ile sağlanırki düz çizginin denklemi $x_2 = (x_1 / \sqrt{r})$ 'dir (sol köşe durumu).

ii. $\alpha_2 = \alpha_0 = 0$ şartı: $u_0 = (u_2 - \Delta)\sqrt{r}$ ile sağlanırki düz çizginin denklemi $x_2 = (1 - x_1) / (1 + \sqrt{r})$ 'dir (sağ köşe durumu).

iii. $\alpha_1 = \alpha_0 = 0$ şartı: $u_0 = u_1$ ile sağlanırki düz çizginin denklemi $x_0 = x_1$ 'dir (üst köşe durumu).

Hesaplamalar zor ve uzun zaman olacağı için bu tezde polimer-çözücü karışım sisteminin sadece sağ köşe durumu için hesaplama yapılmıştır. Etkileşme enerjisi parametreleri $u_1 = -4$, $u_2 = 8 - \Delta$ ve $u_0 = (8 - \Delta)\sqrt{r}$ olarak alınmış ve değişik zincir uzunluğu faktörleri için faz geçiş noktası ve civarındaki global faz davranışları için elde edilen sonuçlar molkesirleri yani $x_1 - x_2$ düzleminde verilmesinin yanısıra basınç-sıcaklık ($P-T$) düzleminde ve sıcaklık-yoğunluk ($T-x$) düzleminde ifade edilmiştir ki burada $x = x_2 / (x_1 + x_2)$ 'dir.

Faz geçiş noktası koordinatları, kritik çizgi ifadesinin yani $\chi(x_1, x_2) = 0$ 'ın birinci türevlerinin

$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 \text{ ve } \frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \quad (5.10)$$

şeklinde aynı anda sıfır olması koşuluyla belirlenir. Böylece, sağ köşe durumu için faz geçiş noktası koordinatları $x_1 - x_2$ düzleminde,

$$x_1^* = \frac{2\sqrt{r}u_c}{2(1 + \sqrt{r})u_1 + (2\sqrt{r} + 3)u_c} \quad (5.11a)$$

$$x_2^* = \frac{1 - x_1^*}{(\sqrt{r} + 1)} = \frac{1}{(\sqrt{r} + 1)} \frac{2(1 + \sqrt{r})u_1 + 3u_c}{2(1 + \sqrt{r})u_1 + (2\sqrt{r} + 3)u_c} \quad (5.11b)$$

olarak bulunur ki $u_c = u_0 = u_2 \sqrt{r}$ etkileşim parametrelerinin ortak değeridir. Burada şunu da belirtmek gerekir ki enerji parametreleri uzayında faz geçiş noktasından negatif veya pozitif sapmayı gösteren Δ katsayısı (5.11) eşitliğinde sıfırdır.

5.2.3. Faz Diyagramlarında Kullanışlı Özel Referans Noktaları

Bir referans noktası olarak kritik çizgilerin x_1 ve x_2 eksenlerini kesişim noktalarını kullanmak hem sayısal hesaplamada başlangıç değerlerini girmek açısından hem de faz diyagramlarını yorumlamak açısından çok kullanışlı olur. Karışım sistemimiz için böyle üç nokta vardır: C_1 saf çözücünün kritik noktasının; C_2 saf polimerin kritik noktasının; C_0 boşluklardan arınmış karışımın kritik noktasının (yani örgü noktaları, tamamen çözücü ve polimer moleküllerince işgal edilmiştir); C_x ise faz geçiş noktasının (crossing point) koordinatlarını gösterir. Ayrıca C_u , kritik çizginin kararsız kolunun nihayet bulduğu noktayı temsil eder.

Referans noktalarının yerini belirlemek kolaydır. Şöyle ki (4.14) ile verilen

$$S = -(x_1 \ln x_1 + \frac{1}{r} x_2 \ln x_2 + x_0 \ln x_0)$$

entropi ifadesi, $S_1 = -x_1 \ln x_1$; $S_2 = -\frac{1}{r} x_2 \ln x_2$; $S_0 = -x_0 \ln x_0$ olarak “ayrılabilir” olduğu göz önüne alınırsa S_1 , S_2 ve S_0 ’ın üçüncü türevleri sırayla s'_1 , s'_2 ve s'_0 ile gösterilsin. Bu durumda, kritik çizgiyi veren (5.7) ifadesi,

$$\sum_{i=0}^2 \frac{Ts'_i}{(u_i - Ts'_i)^3} = 0 \quad (5.7a)$$

formunda yazılabilir. Şimdi C_i özel noktaları, uygun $s'_i = 0$ şartı ile tayin edilebilirler. Şimdi bu özel noktaların koordinatları aşağıdaki tespit edilebilir:

C_0 :

$$\begin{aligned} s'_1 &= s'_2 \\ \frac{1}{x_1^2} &= \frac{1}{r x_2^2} \rightarrow x_1 = \sqrt{r} x_2 \quad \text{ve} \quad x_1 + x_2 + x_0 = 1 \rightarrow x_1 = 1 - x_2 \\ \Rightarrow x_2 &= \frac{1}{1 + \sqrt{r}} ; x_1 = \frac{\sqrt{r}}{1 + \sqrt{r}} \end{aligned}$$

C_I :

$$\begin{aligned} s'_1 &= s'_0 \\ \frac{1}{x_1^2} &= \frac{1}{x_0^2} \rightarrow x_1 = x_0 \quad \text{ve} \quad x_1 + x_2 + x_0 = 1 \rightarrow x_0 = 1 - x_1 \\ \Rightarrow x_1 &= \frac{1}{2} ; x_2 = 0 \end{aligned}$$

C_2 :

$$\begin{aligned} s'_2 &= s'_0 \\ \frac{1}{x_2^2} &= \frac{1}{x_0^2} \rightarrow x_0 = \sqrt{r} x_2 \quad \text{ve} \quad x_1 + x_2 + x_0 = 1 \rightarrow x_0 = 1 - x_2 \\ \Rightarrow x_2 &= \frac{1}{1 + \sqrt{r}} ; x_1 = 0. \end{aligned}$$

Bu özel noktaların hiçbirinin enerji parametrelerine bağlı olmadığını belirtmek isteriz.

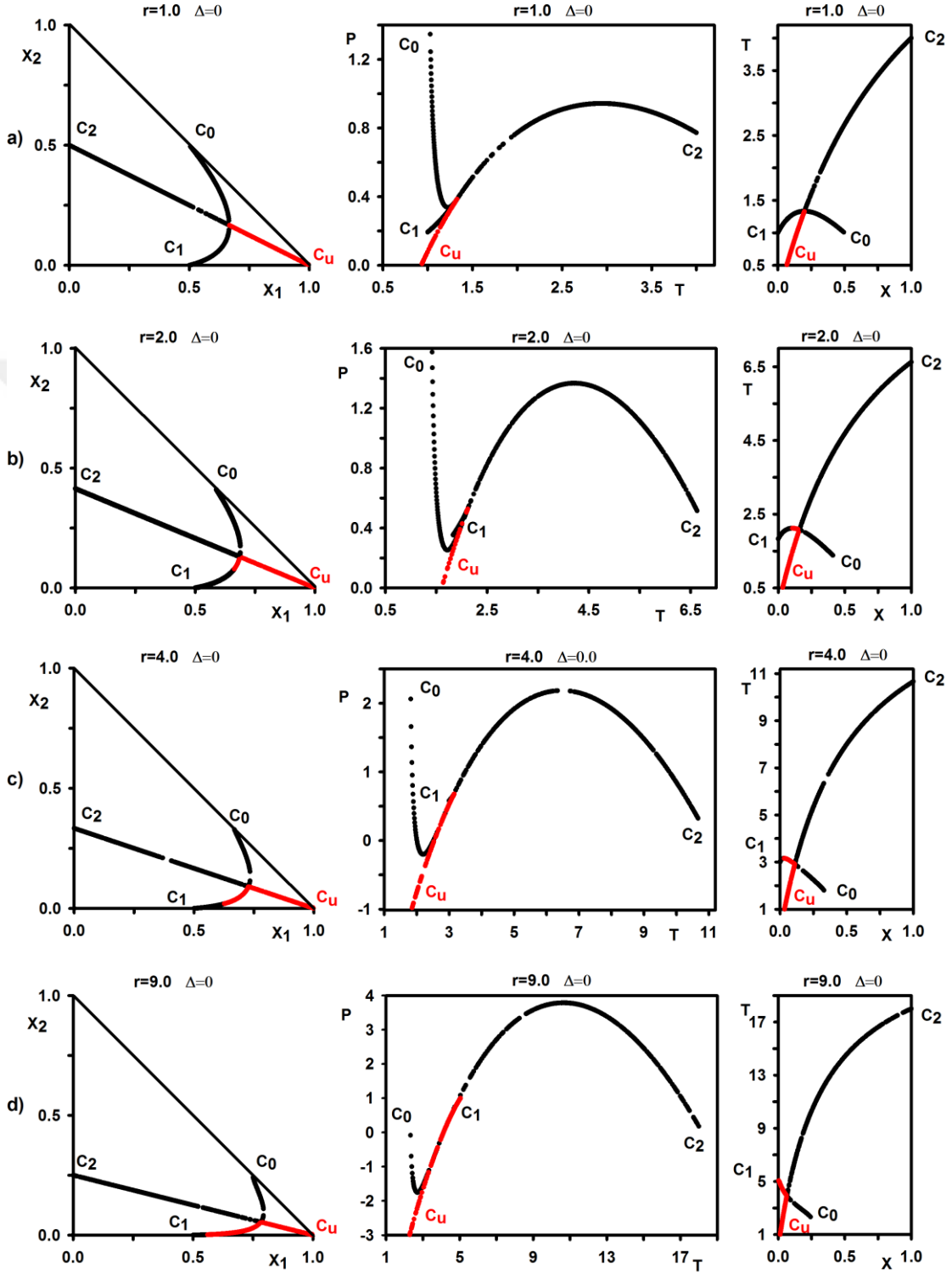
5.3. Faz Geçiş Noktası ve Civarında Faz Davranışları

Polimer-çözücü karışım sistemi için negatif basınç bölgesi de dahil yapılan sayısal hesaplamalar sonucu elde edilen faz diyagramları tezin bu kısmında sunulmuştur. Daha önce gösterildiği üzere, faz geçiş noktası, enerji parametrelerinin ancak özel bir seti verildiği takdirde elde edilebilir. Enerji parametreleri uzayında çizilen master diyagram ve faz geçiş noktası şartları dikkate alındığında, enerji parametreleri seçimlerimiz tüm hesaplamalarda $u_1 = -4$, $u_2 = 8 - \Delta$ ve $u_0 = (8 - \Delta)\sqrt{r}$ olarak alınmıştır ki burada Δ , faz geçiş noktasından negatif veya pozitif sapmayı gösteren bir katsayısı ve r , polimer molekülünün zincir uzunluğu faktörüdür. Değişik zincir uzunluğu faktörleri için faz

geçiş noktası ve civarındaki global faz davranışları için elde edilen sonuçlar mol kesirleri yani $x_1 - x_2$ düzleminde verilmesinin yanısıra basınç-sıcaklık ($P-T$) düzleminde ve sıcaklık-yoğunluk ($T-x$) düzleminde ifade edilmiştir ki burada $x = x_2/(x_1 + x_2)$ 'dir.

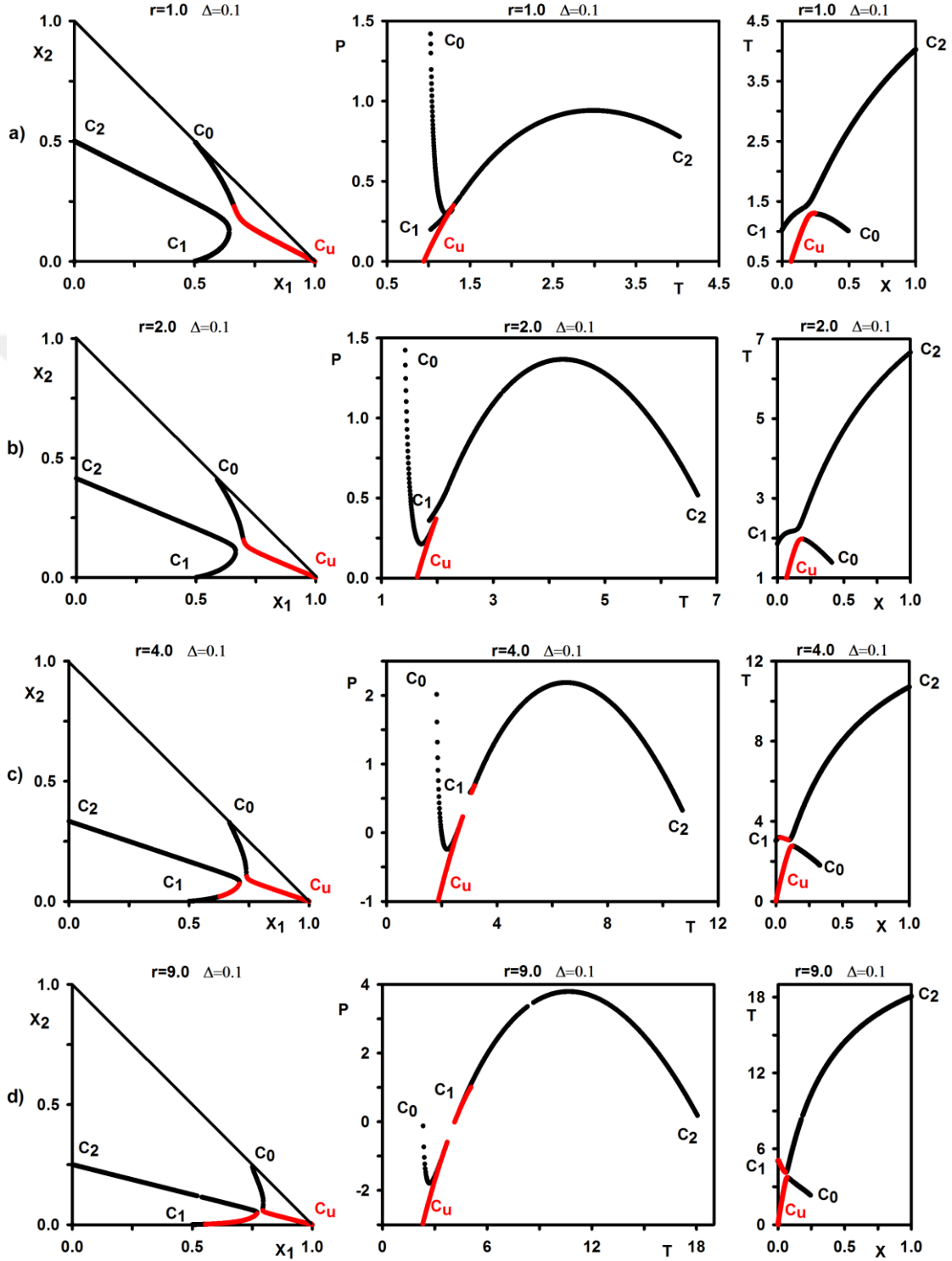
Çok çok sayıda elde edilen faz davranışlarından seçilerek oluşturulan şekillerin organizasyonu şöyledir: Tüm şekillerde Δ 'nin çeşitli değerleri için ilk satır $r=1$; ikinci satır $r=2$; üçüncü satır $r=4$ ve dördüncü satır $r=9$ alınarak oluşturulurken, sütunlarda ilgili hesaplamaların $x_1 - x_2$; $P-T$ ve $T-x$ düzlemlerinden görünüşleri verilmiştir. Kritik çizgilerin değişik düzlemlerden görünüşlerini de vermek zahmetli olsa da gerek deneysel ve gerekse teorik çalışanların tercihinine göre avantaj sağlamakla birlikte kritik çizgilerin bir düzlemde kesiştikleri görülürken diğer düzlemde aslında kesişmedikleri, bunun sadece izdüşümden kaynaklanan bir yanılgı olduğu gerçeğini göstermesi bakımından son derece yararlıdır. Yine tüm şekillerde kırmızı kritik çizgiler, üç faz çizgisini (kararsızdır) göstermektedir. Daha iyi takip edilebilmesi için sistem parametreleri ve faz diyagram tipleri her bir şekil üzerinde belirtilmiştir. Şekiller çok sayıda olduğundan bunları birer alt başlık halinde verip en sonunda yorum yapmak daha uygun olacaktır.

5.3.1. Faz Geçiş Noktasında Davranışlar



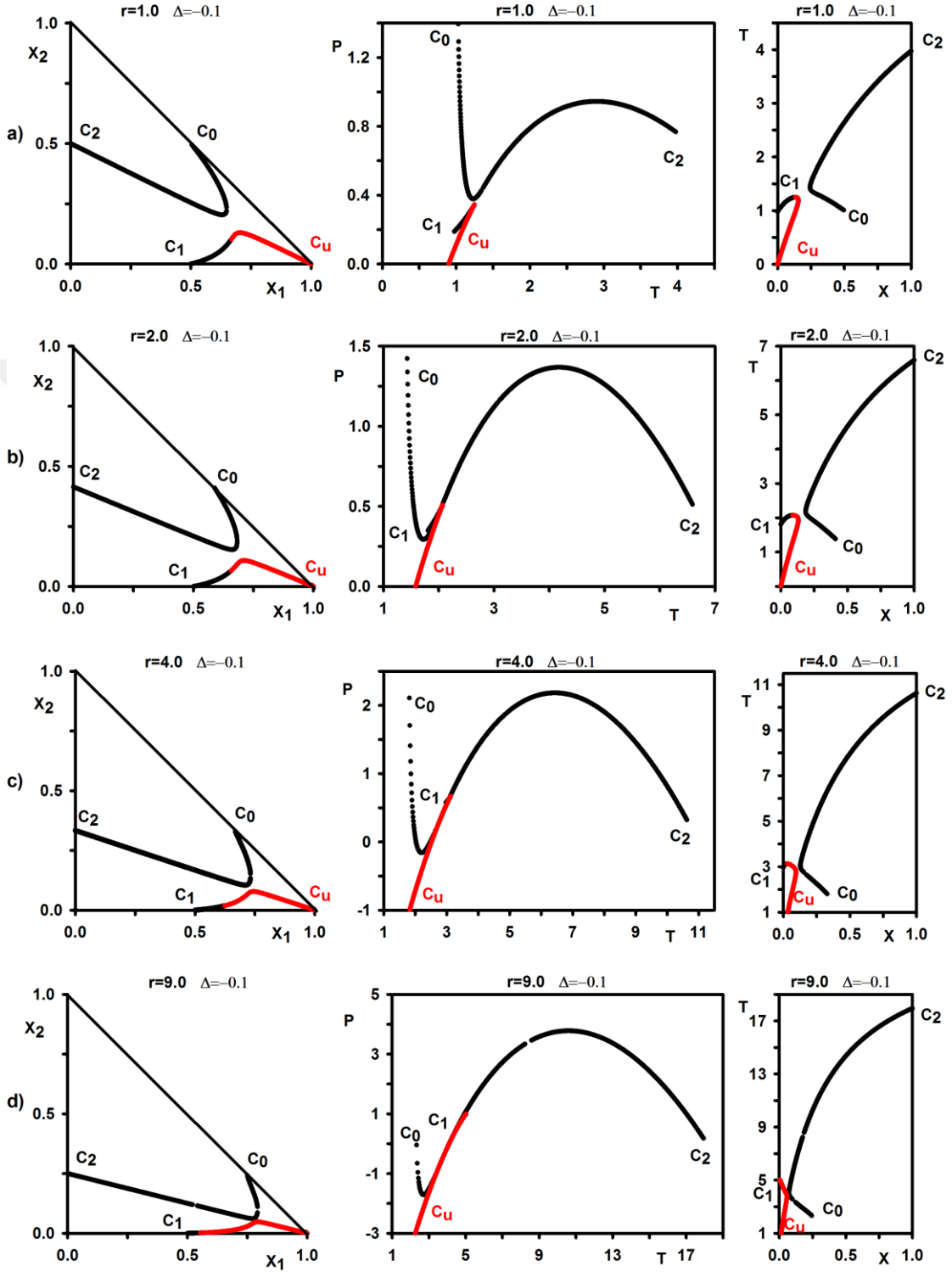
Şekil-5.1. Faz geçiş noktasında ($\Delta=0$) x_1-x_2 ; P - T ve T - x düzleminde kritik çizgiler. Kırmızı çizgiler kararsız kısımlardır. Enerji parametreleri $u_1=-4$, $u_2=8-\Delta$ ve $u_0=(8-\Delta)\sqrt{r}$ 'dir. Zincir uzunlukları a) $r=1$; b) $r=2$; c) $r=4$ ve d) $r=9$.

5.3.2. Faz Geçiş Noktasından Negatif Sapmada Davranışlar



Şekil-5.2. Faz geçiş noktasından negatif sapmayı ($\Delta = 0.1$) göstermesi dışında Şekil-5.1 ile aynıdır.

5.3.3. Faz Geçiş Noktasından Pozitif Sapmada Davranışlar



Şekil-5.3. Faz geçiş noktasından pozitif sapmayı ($\Delta = -0.1$) göstermesi dışında Şekil-5.1 ile aynıdır.

Faz geçiş noktası davranışları için, yani bu noktayı veren $u_1 = -4$, $u_2 = 8 - \Delta$ ve $u_0 = (8 - \Delta)\sqrt{r}$ etkileşme enerjisi parametrelerinde $\Delta = 0$ kullanıldığında elde edilen Şekil 5.1 setini ele alalım:

Zincir uzunluğu faktörü $r = 1$ için hesaplanan ilk satırdaki üç şekil, yani Şekil 5.1a, kritik çizgileri sırayla $x_1 - x_2$; $P-T$ ve $T-x$ düzlemlerinde göstermektedir. Kritik çizgileri $x_1 - x_2$ düzleminde veren ilk şekil, Scott ve van Konynenburg ikili faz diyagram sınıflandırmasına göre değerlendirildiğinde, Tip II faz davranışından Tip III davranışına bir geçiş olduğunu görmekteyiz. Zira, kritik çizgilerin $C_2 - C_1$ kolu, $C_0 - C_u$ kolu ile $C_\times$ faz geçiş (crossing point) noktasında kesişmektedirler. Bu davranışın $P-T$ düzlemindeki izdüşümüne baktığımızda kesişim noktası, yani faz geçiş noktası, pozitif basınç bölgesinde yer alır. Bu diyagramın $T-x$ düzlemindeki izdüşümü ise üçüncü şekilde görülmektedir. $x_1 - x_2$ düzleminde görülen $C_\times$ 'in gerçekten bir faz geçiş noktası mı yoksa izdüşümden kaynaklanan bir yanılsama mı olduğunu $P-T$ ve $T-x$ düzlemindeki izdüşümlere bakarak anlayabiliriz. Ayrıca, bu noktanın pozitif veya negative basınç bölgesinde olup olmadığı $P-T$ düzlemindeki davranıştan anlaşılacağı aşikardır.

Zincir uzunluğu faktörü $r = 2$ için hesaplanan ikinci satırdaki üç şekil, yani Şekil-5.1b ise şöyle analiz edilebilir: $x_1 - x_2$ düzlemindeki davranışa bakarsak bunun Tip II faz davranışından Tip IV davranışına bir geçiş olduğunu görürüz. Çünkü, kritik çizgilerin $C_2 - C_1$ kolu, $C_0 - C_u$ kolu ile $C_\times$ faz geçiş noktasında kesişmekte iken $C_2 - C_1$ kritik çizgisinde bir kararsız kol vardır. Bu davranışın $P-T$ düzlemindeki izdüşümüne bakıldığında ise kesişme noktası hala pozitif basınç bölgesinde yer alır. Öte yandan, saf bileşen 1'in, yani çözücünün kritik noktasını ifade eden C_1 kritik noktasının basınç ve sıcaklığı artarken, saf bileşen 2'nin yani saf polimerin kritik noktasını gösteren C_2 kritik noktasının sıcaklığının arttığını, basıncının ise alçaldığını görürüz.

$r = 4$ için hesaplanan üçüncü satırdaki üç şekil, yani Şekil-5.1c'nin davranışı, Şekil 5.1b ile paralellik gösterdiğini, yani Tip II faz davranışından Tip IV davranışına bir geçiş olduğunu müşahade ederiz. Ancak, $C_2 - C_1$ kritik çizgisindeki kararsız kol uzamıştır. Öte yandan $P-T$ düzleminde $C_\times$, hala pozitif basınç bölgesinde yer

almaktayken $C_0 - C_u$ kritik çizgisinin konkavitesi negative basınç bölgesine giriş yapar. Ayrıca, C_1 noktasının basınç ve sıcaklığı biraz daha artarken C_2 noktasının sıcaklığının yine biraz daha yükseldiğini, basıncının ise biraz daha alçaldığını görürüz.

Şekil-5.1d, $r = 9$ için hesaplanan faz davranışlarını göstermektedir. Bu davranış da Şekil-5.1b ile paralellik arzeder, yani Tip II faz davranışından Tip IV davranışına bir geçiş vardır. Ancak, $C_2 - C_1$ kritik çizgisindeki kararsız kol daha da uzamıştır. En önemli husus ise faz geçiş noktası C_x , artık negative basınç bölgesinde yer alır. Ayrıca, C_1 ve C_2 noktasının basınç ve sıcaklığındaki artış ve azalışlar çok daha fazla miktardadır.

Şimdi, faz geçiş noktasından negatif sapma davranışları için, yani bu noktayı veren $u_1 = -4$, $u_2 = 8 - \Delta$ ve $u_0 = (8 - \Delta)\sqrt{r}$ etkileşme enerjisi parametrelerinde $\Delta = 0,1$ kullanıldığında elde edilen Şekil-5.2 setini ele alalım:

Zincir uzunluğu faktörü $r = 1$ için hesaplanan ilk satırdaki şekillere, yani Şekil-5.2a, şekillerin inceleyelim. Kritik çizgileri $x_1 - x_2$ düzleminde gösteren ilk şekil, Scott ve van Konynenburg ikili faz diyagram sınıflandırmasına göre Tip II faz davranışını sergilemektedir. Zira, C_2 noktası C_1 noktası ile doğrudan birleşip $C_2 - C_1$ kolunu; C_0 ise C_u ile birleşip $C_0 - C_u$ kolunu oluşturmakta ve $\Delta = 0,1$ alınarak faz geçiş noktasından uzaklaşıldığından dolayı beklenildiği gibi bu kollar kesişmeyip C_x gibi bir faz geçiş noktası meydana gelmemektedir. Bu davranışın $P-T$ düzlemindeki izdüşümüne baktığımızda sanki bir C_x kesişme noktası oluşmuş gibi görünse de bunun bir yanılsama olduğu $T-x$ diyagramındaki görüntüsünden anlaşılmaktadır. $r = 2$ için hesaplanan şekil de, yani Şekil-5.2b durumunda da Tip II faz davranışını görmekteyiz. Ancak bu kez C_1 noktasının basınç ve sıcaklığı biraz daha artarken C_2 noktasının sıcaklığının yine biraz daha yükseldiğini, basıncının ise biraz daha alçaldığını görürüz. Zincir uzunluğu faktörleri $r = 4$ ve $r = 9$ için hesaplanmış olan Şekil-5.2c ve Şekil-5.2d diyagramlarının ikisi de Tip IV davranış sergiler. Ancak, artan r ile birlikte $C_2 - C_1$ kolundaki kararsız kısmın büyüdüğünü, $C_2 - C_1$ kolu ile $C_0 - C_u$ kolunun C_x oluşturacakları birbirine yaklaştıklarını görürüz. Nitekim, şekil setinde yer vermeyip

ileriki bölümde tablo olarak vereceğimiz üzere, $r = 40$ alındığında Tip III faz davranış tipi gerçekleşir. Şekil-5.2c-d'nin P - T davranışlarına bakarsak, artan r ile birlikte, yine C_1 noktasının basınç ve sıcaklığı biraz daha artarken C_2 noktasının sıcaklığının biraz daha yükseldiğini, basıncının ise biraz daha alçaldığını görürüz. $C_0 - C_u$ kritik çizgisinin konkavitesi negative basınç bölgesinde yeralır ve C_0 noktası $r = 4$ için $P = 2$ 'de son bulurken $r = 9$ için negative basınç bölgesinde yeralır.

Son olarak, faz geçiş noktasından pozitif sapma davranışları için, yani bu noktayı veren $u_1 = -4$, $u_2 = 8 - \Delta$ ve $u_0 = (8 - \Delta)\sqrt{r}$ etkileşme enerjisi parametrelerinde $\Delta = -0,1$ kullanıldığında elde edilen Şekil 5.3 setini ele alalım:

Sırayla $r = 1, 2, 4, 9$ için hesaplanan Şekil-5.3a-d'nin hepsi Tip III faz davranış tipi sergiler. Artan r ile birlikte $C_2 - C_0$ kolunun konkavitesi $x_1 - x_2$ düzleminde aşağıya doğru sarkarken $C_1 - C_u$ kolunun kararsız kısmı büyür, kararlı kısmı ise küçülüp bir noktaya kadar indirgenir. P - T ve T - x düzlemlerindeki izdüşümlerinde ise, yine artan r ile birlikte C_1 noktasının basınç ve sıcaklığı artarken C_2 noktasının sıcaklığının yükseldiğini, basıncının ise alçaldığını görürüz. Ayrıca, $C_0 - C_u$ kritik çizgisinin konkavitesi negative basınç bölgesinde yeralır ve C_0 noktası $r = 4$ için yaklaşık $P = 2$ 'de son bulurken $r = 9$ için negative basınç bölgesinde yer alır.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE TARTIŞMA

Polimerlerin insan hayatında kullanım alanının olmadığı bir yer yok gibidir. Doğal kauçuk yerine sentetik kauçuk; yün, ipek gibi doğal fiberlerin yerine yapay fiber kullanımı, sadece elli yıl gibi kısa bir geçmişi olan polimer araştırmalarının bir sonucudur ki bu örnekleri çoğaltmak mümkündür. Dolayısıyla kimya mühendisleri, fizikçiler ve fizikokimyacılar, polimerler ve polimer karışımlar üzerine daha fazla mesai harcamaktadırlar. Polimer karışımların global faz davranışları ve faz geçişleri polimer bilimi ve mühendisliğinde çok önemli rol oynar. Faz davranışları, polimer malzemenin morfolojisini, mekaniksel özelliklerini vs belirler. Bu nedenle polimer ve polimer karışımların global faz davranışları üzerinde çalışılması kaçınılmazdır.

Global faz diyagramlarında, polimer çözeltiler için faz geçiş noktası veya kesişim noktası, bir faz geçiş mekanizmasının yer aldığı önemli bir noktadır [10, 17, 27, 38]. Etkileşme enerjisi parametrelerinin belirli değerleri ile elde edilen bu özel nokta civarında birçok faz davranış tipi gözlenir ki bu alanda literatürde çok sayıda çalışmaya rastlamak mümkündür [9-11; 17-19 ve buradaki kaynaklar]. Ancak, son zamanlara kadar negatif basınç kavramı, yanlışlıkla hesaplamalardan atılmış; mevcut ve ulaşılabilir durumlar olmalarına rağmen [45, 46] sanki mevcut değillermiş veya erişilemeyen durumlar gibi deneysel çalışmalarda da ihmal edilmişlerdir. Mevcut bu tezde ise, polimer çözeltilerin global faz davranışları negatif basınç bölgesi de hesaba katılarak, Flory-Huggins Tompa (veya kısaca Tompa) modeli [10, 32] ile kesişim noktası ve civarında değişik zincir uzunluğu faktörleri için, $x_1 - x_2$; $P-T$ ve $T-x$ düzlemlerinde kapsamlıca elde edildi. Değişik zincir uzunluğu faktörleri ve değişik enerji

parametreleri için faz diyagramlarının durumu Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre tartışıldı. Böylece polimer çözeltilerin global faz diyagram davranışları üzerinde yapılan çok sayıdaki çalışmalara, bu tezde elde ettiğimiz negatif basınç bölgesindeki davranış tiplerinin de eklenmesiyle bu alanda gerek teorik gerekse deneysel olarak çalışmalara önemli katkı yapacağını düşünüyoruz.

Polimer-çözücü karışım sistemi için, enerji parametreleri uzayında çizilen master diyagram ve faz geçiş noktası şartları dikkate alındığında, enerji parametreleri seçimlerimiz tüm hesaplamalarda $u_1 = -4$, $u_2 = 8 - \Delta$ ve $u_0 = (8 - \Delta)\sqrt{r}$ olarak alındı ki burada Δ , faz geçiş noktasından negatif veya pozitif sapmayı gösteren bir katsayısı ve r , polimer molekülünün zincir uzunluğu faktörüdür. Değişik zincir uzunluğu faktörleri için faz geçiş noktası ve civarındaki global faz davranışları için elde edilen sonuçlar, Scott ve van Konynenburg ikili faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışıldı ve toplu olarak Tablo 6.1a-c’de özetlendi.

Tablo 6.1a: Değişik zincir uzunlukları için faz geçiş noktasında ($\Delta = 0.0$) kritik çizgiler ve faz davranış tipleri.

r	$C_2 - C_1$	$C_2 - C_u - C_1$	$C_2 - C_0$	$C_0 - C_u$	$C_1 - C_u$	Tip
$\Delta = 0.0$						
1	✓		✓	✓	✓	II-III
2	✓	✓	✓	✓	✓	II-IV
4	✓	✓	✓	✓	✓	II-IV
9	✓	✓	✓	✓	✓	II-IV
15	✓	✓	✓	✓	✓	II-IV
20	✓	✓	✓	✓	✓	II-IV
40	✓	✓	✓	✓	✓	II-IV

r	$C_2 - C_1$	$C_2 - C_u - C_1$	$C_2 - C_0$	$C_0 - C_u$	$C_1 - C_u$	Tip
$\Delta = 0.01$						
1	✓			✓		II
2		✓		✓		IV
4		✓		✓		IV
9			✓		✓	III
15			✓		✓	III
20			✓		✓	III
40			✓		✓	III
$\Delta = 0.05$						
1	✓			✓		II
2	✓			✓		II
4		✓		✓		IV
9		✓		✓		IV
15		✓		✓		IV
20			✓		✓	III
40			✓		✓	III

r	$C_2 - C_1$	$C_2 - C_u - C_1$	$C_2 - C_0$	$C_0 - C_u$	$C_1 - C_u$	Tip
$\Delta = -0.01$						
1			✓		✓	III
2			✓		✓	III
4			✓		✓	III
9			✓		✓	III
15			✓		✓	III
20			✓		✓	III
40			✓		✓	III
$\Delta = -0.05$						
1			✓		✓	III
2			✓		✓	III
4			✓		✓	III
9			✓		✓	III
15			✓		✓	III
20			✓		✓	III
40			✓		✓	III

Tablo 6.1b: Değişik zincir uzunlukları için faz geçiş noktasında sapma durumunda kritik çizgiler ve faz davranış tipleri.

r	$C_2 - C_1$	$C_2 - C_u - C_1$	$C_2 - C_0$	$C_0 - C_u$	$C_1 - C_u$	Tip
$\Delta = 0.1$						
1	√			√		II
2	√			√		II
4		√		√		IV
9		√		√		IV
15		√		√		IV
20		√		√		IV
40			√		√	III
$\Delta = 0.3$						
1	√			√		II
2	√			√		II
4		√		√		IV
9		√		√		IV
15		√		√		IV
20		√		√		IV
40			√		√	III

r	$C_2 - C_1$	$C_2 - C_u - C_1$	$C_2 - C_0$	$C_0 - C_u$	$C_1 - C_u$	Tip
$\Delta = -0.1$						
1			√		√	III
2			√		√	III
4			√		√	III
9			√		√	III
15			√		√	III
20			√		√	III
40			√		√	III
$\Delta = -0.3$						
1			√		√	III
2			√		√	III
4			√		√	III
9			√		√	III
15			√		√	III
20			√		√	III
40			√		√	III

Tablo 6.1c: Değişik zincir uzunlukları için faz geçiş noktasında sapma durumunda kritik çizgiler ve faz davranış tipleri.

Tezde bulunan sonuçlar, Türk Fizik Derneği 33. Uluslararası 2017 Fizik Kongresinde sunuldu. Ayrıca sonuçlar, bu teze paralel olan ancak bileşen 1'in polimer, bileşen 2'nin çözücü olarak alındığı ve faz geçiş noktasını veren diğer bir şarttan (bu tezde üst köşe durumu olarak bilgisi verilen) elde edilen enerji parametreleri seti için hesaplamaların yapıldığı grubumuzdan başka bir arkadaşın (Derya ÖZTÜRK) yüksek lisans tez çalışması ile birleştirilerek bir makale yazımına başlanmıştır.

Bu tezde kullanılan modelin geliştirilerek her iki bileşenin de polimer olduğu bir karışım sistemi için benzer bir araştırma yapmak, gelecekteki araştırmamıza değer bir çalışma olacaktır.



KAYNAKLAR

1. van Konynenburg, P. H., Scott, R. L., 1980. Critical lines and phase equilibria in binary van der Waals mixtures. **Phil. Trans.** **298A**, 495-540.
2. Furman, D., Dattagupta S., Griffiths, R. B., 1977. Global phase diagram for a three-component model. **Phys. Rev. B** **15**, 441-464.
3. Furman, D., Griffiths, R. B., 1978. Global phase diagram for a van der waals model of a binary mixture. **Phys. Rev. A** **17**, 1139-1148.
4. Rowlinson, J.S., Swinton, F.L., 1982. Liquids and Liquid Mixtures. Butterworths Monographs in Chemistry, London, Chap. 6. 336 pp.
5. Mazur, V. A., Boshkov L. Z., Federov, V. B., 1985. Phase equilibria in 2-component Lennard-Jones systems. **Dokl. Akad. Nauk SSSR.** **282**, 137.
6. Mazur, V. A., Boshkov L. Z., Murakhovsky, V. G., 1984. Global phase behavior of binary mixtures of Lennard-Jones molecules, **Phys. Letters** **104**, 415.
7. Boshkov, L. Z., 1987. On the description of closed-loop phase-diagrams of 2-component solutions, based on the one-fluid equation of state. **Dokl. Akad. Nauk SSSR.** **294**, 901-905.
8. Boshkov, L. Z., Mazur, V. A., 1986. Phase-equilibria and critical lines of Lennard-Jones molecules in binary-mixtures. **Russ. J. Phys. Chem.** **60**, 29-33.
9. Meijer, P. H. E., Napiorkowski, M., 1987. The three-state lattice-gas as a model for binary gas-liquid systems. **J Chem. Phys.** **86**, 5771-5777.
10. Meijer, P. H. E., Keskin, M., Pegg, I. L., 1988. Critical lines for a generalized three state binary gas-liquid lattice model. **J. Chem. Phys.** **88**, 1976; Erratum: J. Chem. Phys. **90**, 3408.
11. Meijer, P. H. E., 1988. Soc. Fr. de Chimie, Int. Symp.on Supercritical Fluids, Oct.17-19, Nice, M. Perrut ed., Vol.1, 239.

12. Meijer, P. H. E., 1988. Study of the critical line and its double point in the intermediate model. **Physica A** **512**, 359-364.
13. Meijer, P. H. E., Pegg, I. L., 1991. Structure of the critical lines for the lattice gas model. **Physica A** **174**, 391-405.
14. Meijer, P. H. E., 1989. The van der waals equations of state around the van laar point. **J Chem. Phys.** **90**, 448-456.
15. Meijer, P. H. E., Pegg, I.L., Aronson, J., Keskin, M., 1990. The critical lines of the van der waals equation for binary mixtures around the van laar point. **Fluid Phase Equilibria**, **58**, 65-80.
16. Meijer, P. H. E., 1993. Analysis of the critical line network for the van der Waals equation at the van Laar point. **J. Stat. Phys.** **71**, 299-312.
17. Keskin, M., Gençaslan, M., 1998. Investigation of the phase behavior in a compressible polymer-solvent system using the full Tompa model. **J. Chem. Phys.** **108**, 6042.
18. Gençaslan, M., Keskin, M., 2001. A generalization of the three-state binary gas-liquid lattice models and analysis of their critical lines. **Physica A** **293**, 28-50.
19. Gençaslan, M., Keskin, M., Meijer, P. H. E., 1995. The schouten et al. model applied to polymer mixture solutions. **Physica A** **216**, 397.
20. Levelt Sengers, J. M. H., 2004. The discovery of Type-IV binary fluid phase behavior. **Fluid Phase Equilibria** **339**, 222-223.
21. Deiters, U. K., Pegg, I. L., 1989. Systematic investigation of the phase behavior in binary fluid mixtures. I. Calculations based on the Redlich-Kwong equation of state. **J. Chem. Phys.** **90**, 6632.
22. Th. Kraska, Deiters, U. K., 1992. Systematic investigation of the phase behavior in binary fluid mixtures. II. Calculations based on the Redlich-Kwong equation of state. **J. Chem. Phys.** **96**, 589.

23. van Pelt, A., Peters, C. J., de Swaan Arons, J., 1991. Liquid-liquid immiscibility loops predicted with the simplified-perturbed-hard-chain theory. **J. Chem. Phys.** **95**, 7569.
24. van Pelt, A., Th. De Loos, 1992. Connectivity of critical lines around the van Laar point in T, X projections. **J. Chem. Phys.** **97**, 1271
25. Gençaslan, M., Meijer, P. H. E., Keskin M., Levelt, A. H. L., 1994. Closed critical loops in phase diagrams. **The Journal of Supercritical Fluids** **7**, 107.
26. Gençaslan, M., 2012. Investigation of the global phase behavior of polymer mixtures in the shield region. **J. Chem. Phys.** **136**, 224901.
27. Gençaslan, M., Keskin, M., 2009. Global Phase Diagrams for a Compressible polymer-solvent system using the Full Tompa Model. **J. Chem Phys.**, **131**, 244112.
28. Gençaslan, M., Bilgin, Y., Keskin, M., 2010. Systematic investigation of the global phase behavior in polymer mixtures in the pressure-temperature plane. **J. Chem. Phys.** **133**, 234112.
29. Gençaslan, M., Bilgin, Y., Keskin, M., 2011. Systematic investigation of the global phase behavior in polymer mixtures in the density - density plane. **Fluid Phase Equilibria** **301**, 191.
30. Gençaslan M., Keskin, M., 2012. Critical lines for an unequal size of molecules in a binary gas-liquid mixture around the van Laar point using the combination of the Tompa Model and the van der Waals equation, **J. Chem. Phys.** **136**, 064106.
31. Gençaslan M., Keskin, M., 2016. Investigation of critical lines and global phase behavior of unequal size of molecules in binary gas-liquid mixtures in the combined pressure-temperature-concentration planes around the van Laar point, **Physica A** **457**, 454-464.
32. Tompa, H., 1949. Phase relationships in polymer solutions, **Trans. Faraday Soc.** **45**, 1142-1152.

33. Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S. J., Imre, A. R., 2004. Liquid–liquid phase equilibria in nitrobenzene–hexane critical mixture under negative pressure. **Phys. Chem. Chem. Phys.** **6**, 2291-2294.
34. Rebelo, L.P.N., Szydlowski, J., 2002. Measuring the properties of liquids and liquid mixtures at absolute negative pressure, NATO ARW Liquids Under Negative Pressure Febr. 23-25, Budapest, Hungary.
35. Imre, A. R., 2003. Liquid-liquid phase equilibrium of polymer solutions and polymer blends under positive and negative pressure. **Chinese Journal of Polymer Science** **21**, 241-249.
36. Imre, A.R., 2007. On the existence of negative pressure states. **Phys. Stat. Sol. (B)** **244**, No. 3, 893-899.
37. Imre, A.R., 2010. Condensed Matters Under Negative Pressure, Solid State Physics: Proceedings of the 55th Dae Solid State Physics Symposium, Pts a and B, Publisher: Amer Inst Physics, Editors: Garg, A. B. and Mittal, R. and Mukhopadhyay, R., vol. A, pp 33-37.
38. Meijer, P. H. E., Pegg, I. L., Keskin, M., 1992. Analysis of critical lines for a binary gas-liquid mixture using a modified lattice-gas model. **J. of Supercritical Fluids** **5**, 199.
39. Flory, P. J., 1963. Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Pres, London, 300 pp.
40. Landau, L. D., Liftshitz, E. M., 1980. Statistical Physics, Third Edition, Pergamon Press, Oxford.
41. Uzun, M., 2017. Negatif Possion oranına sahip (auxetic) malzemeler ve uygulama alanları. **The Journal of Textiles and Engineer** **77**, 14.
42. https://groups.exeter.ac.uk/auxetic/auxetic_f2.html (Erişim Tarihi: Kasım 2017)
43. Boal, D. H., Seifert, U., Shillcock, J. C., 1993. Negative Poisson ratio in two-dimensional networks under tension. **Phys. Rev. E** **48**, 4274.

44. Xiao, C., Heyes, D. M., Powles, J. G., 2005. Liquids at negative pressure. **Phys. Stat. Sol. (b)** **242**, 749.
45. Imre, A. R., 2007, On The Existence Of Negative Pressure States, **Phys. Stat. Sol. (b)** **244**, No.3, 893-899.
46. Imre A.R. et al., 2004. Phase Equilibrium in Complex Liquids under Negative Pressure. In: Rzoska S.J., Zhelezny V.P. (eds) Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids. NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, vol 157. Springer, Dordrecht.
47. Young, Hugh D., Freedman, Roger A., 2009. Maddenin ısı özellikleri 610-645 s. In: Sears ve Zemansky'nin Üniversite Fiziği, Cilt 1, (Eds: Hilmi Ünlü) Pearson Education Yayıncılık, Ankara.
48. Valyashko, V. M., 1986. Complete phase diagrams of binary systems with different volatility components. **Z. Phys. Chemie** **267**, 481-493.
49. van Konynenburg, P. H., 1968. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Mixtures. PhD-thesis University of California Los Angeles.
50. Scott, R. L., van Konynenburg P. H., 1970. 2. Static properties of solutions: van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures. **Discuss. Faraday Soc.** **49**, 87-97.
51. Hicks, C. P., Young C. L., 1975. The gas-liquid critical properties of binary mixtures. **Chem. Rev.** **75**, 119-175.
52. Sadus, R. J., 1992. High Pressure Phase Behaviour Of Multicomponent Fluid Mixtures. Elsevier, Amsterdam.
53. Partington, E. J., Rowlinson, J. S., Weston, J. F., 1960. The gas-liquid critical temperatures of binary mixtures. **Trans. Faraday Soc.** **56**, 479-485.
54. Hicks, C. P., Young, C. L., 1971. Critical temperatures of mixtures of quasi-spherical molecules. **Trans. Faraday Soc.** **67**, 1605-1611.

55. Davenport, A. J., Rowlinson, J. S., 1963. The solubility of hydrocarbons in liquid methane. **Trans. Faraday Soc.** **59**, 78-84.
56. Specovius, J., Leiva, M. A., Scott, R. L., Knobler, C. M., 1981. Tricritical phenomena in "quasibinary" mixtures of hydrocarbons. 2. Binary ethane systems. **J. Phys. Chem.** **35**, 2313-2316.
57. Peters, C. J., van der Kooi, H. J., de Roo, J. L., de Swaan Arons, J., Gallagher, J.S., Levelt Sengers J. M. H., 1989. The search for tricriticality in binary mixtures of near-critical propane and normal paraffins. **Fluid Phase Equilibria** **51**, 339-351.
58. Van Pelt, A. 1992. Critical Phenomena In Binary Fluid Mixtures: Classification of Phase Equilibria with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain-Theory, Ph. D. Thesis, Technical University of Delft, Netherlands,.
59. Pak, S. C., Kay, W.B., 1972. The critical properties of binary hydrocarbon systems. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** **11**, 255-267.
60. Kreglewski, A., Kay, W. B., 1969. The critical constants of conformational mixtures. **J. Phys. Chem.** **73**, 3359-3366.
61. Hicks, C. P., Young, C. L., 1971. Critical temperatures of mixtures of quasi-spherical molecules. **Trans. Faraday Soc.** **67**, 1598-1604.
62. Kay, W. B., Ramboseck, G. M., 1953. Liquid-vapor equilibrium relations in binary systems. Propane-hydrogen sulfide systems. **Ind. Chem. Chem.** **45**, 221-226.
63. Kay, W.B., 1964. P,T,x Diagrams in the critical region. Acetone-n-alkane systems. **J. Phys. Chem.** **68**, 827-831.
64. de Loos, Th.W., Poot, W., de Swaan Arons, J., 1988. Vapour-liquid equilibria and critical phenomena in methanol + n-alkane systems. **Fluid Phase Equilibria** **42**, 209-227.
65. Moldover, M. R., Gallagher J.S., 1978. Critical points of mixtures: an analogy with pure fluids. **AIChE J.** **24**, 267-278.

66. Noles, J. R., Zollweg J. A., Streett W.B., 1989. Vapor-liquid equilibrium in the associatingsystem dimethyl ether-sulfur dioxide, presented at the AIChE 1989 Annual Meeting, SanFrancisco, November 9.
67. Skaates, J. M., Kay. W. B., 1964. The phase relations of binary systems that form azeotropes. Nalkyl-alcohol-benzene systems: methanol through *n*-butanol. **Chem. Eng. Sci.** **19**, 431-444.
68. Gaw, W. J., Swinton, F. L., 1966. Occurrence of double azeotrope in the binary system hexafluorobenzene + benzene. **Nature** **212**, 283-284.
69. Schmidt, A. P., Schwarz, H., 1988. Phase equilibrium measurements in the binary systems of 2,6-dimethylpyridine and 2-, 3- or 4-methylpyridine and of hexafluorobenzene and benzene. Annual meeting AIChE, Washington D.C., paper 24t, Nov. 27 - Dec. 2.
70. Schneider, G. M., 1963. Druckeinfluß auf die entmischung flüssiger systeme. II. löslichkeit von H₂O und D₂O in methylpyridinen und methylpiperidinen. **Z. Phys. Chem. NF.** **39**, 187-197.
71. Schneider, G. M., 1966. Druckeinfluß auf die entmischung flüssiger systeme. IV. entmischungflüssiger *n*-Alkan-CO₂-Systeme bis -60° C und 1500 bar. Messungen zum Problem der sog. "entmischung in der gasphase". Ber. Bunsenges. **Phys. Chem.** **70**, 10-16.
72. Roth, K., Schneider, G. M., Franck, E.U., 1966. Phasengleichgewichte flüssig-flüssig und flüssigfest in den systemen cyclohexan-methanol und phenol-wasser bis 6000 bar. Ber. Bunsenges. **Phys. Chem.** **70**, 5-10.
73. Zawissa, A., 1985. High-pressure liquid-vapour equilibria, critical state, and $p(V_m, T, x)$ to 448.15 K and 4.053 MPa for $\{x \text{ C}_6\text{H}_{14} + (1-x) \text{ CH}_3\text{OH}\}$. **J. Chem. Thermodynamics** **17**, 941-947.
74. Brunner, E., 1985. Fluid mixtures at high pressures. II. Phase separation and critical phenomena of (ethane + an *n*-alkanol) and of (ethene + methanol) and of (propane + methanol). **J. Chem. Thermodynamics** **17**, 871-885.

75. Alwani, Z., Schneider, G. M., 1976, Fluid mixtures at high pressure. Phase separation and critical phenomena in binary mixtures of a polar component with supercritical carbon dioxide, ethane and ethene up to 1000 bar. Ber. Bunsenges. **Phys. Chem.** **80**, 1310-1315.
76. de Swaan Arons, J., Diepen, G.A.M., 1966. Gas-gas equilibria. **J. Chem. Phys.** **44**, 2322-2330
77. Schouten, J.A., 1989. Phase equilibria in binary systems at very high-pressures. **Physics Reports (Review Section of Physics Letters)** **172**, 33-92.
78. Brunner, E., 1990. Fluid mixtures at high pressures. IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (*n*-alkane + water) mixtures. **J. Chem. Thermodynamics** **22**, 335-353.
79. Davenport, A. J., Rowlinson, J.S., Saville, G., 1966. Solution of three hydrocarbons in liquid methane. **Trans. Faraday Soc.** **62**, 322-327.
80. van der Steen, J., de Loos, Th.W., de Swaan Arons, J., 1989. The volumetric analysis and prediction of liquid-liquid-vapor equilibria in certain carbon dioxide + *n*-alkane systems. **Fluid Phase Equilibria** **51**, 353-367.
81. Chen, R. J. J., Chappelaer P. S., Kobayashi, R., 1976. Dewpoint loci for methane-*n*-hexane and methane-*n*-heptane binary systems. **J. Chem. Engng. Data** **21**, 213-219.
82. Lin, Y.N., Chen, R.J.J., Chappelaer, P.S., Kobayashi, R., 1977. Vapor-liquid equilibrium of the methane-*n*-hexane system at low temperatures. **J. Chem. Engng. Data** **22**, 402-408.
83. Schneider, G.M., 1963. Druckeinfluß auf die Entmischung flüssiger Systeme. I. Geschlossene Mischungslücken bis 5000 bar. Z. **Phys. Chem. NF.** **37**, 333-352.

84. Knobler, C. M., Scott, R. L., 2001 "Multicritical Points in Fluids Mixtures : Experimental Studies. In: C. Domb and J.L. Lebowitz (Editors), Phase Transitions and Critical Phenomena", Academic Press. Vol. 9 Bölüm 2 , 163-231
85. Brunner, E., 1988. Fluid mixtures at high pressures. VI. Phase separation and critical phenomena in 18 (n-alkane + ammonia) and 4 (n-alkane + methanol) mixtures. **J. Chem. Thermodynamics** **20**, 273-297.
86. Schneider, G. M., 1966. Phasengleichgewichte in flüssigen systemen bei hohen Drucken. Ber. Bunsenges. **Phys. Chem.** **70**, 497-612.
87. Guggenheim, E. A., 1952. Mixtures, Clarendon Press, Oxford.
88. Schouten, J. A., Ten Seldam, C. A., Trappeniers, N. J. 1974. The two – component lattice-gas model, **Physica** **73**, 556-572 ().
89. Flory, P. J., 1942. Thermodynamics of high polymer solutions, **J. Chem. Phys.** **10**, 51.
90. Meijer, P. H. E., 1988. "Influence of the chain length of long molecules on the equation of state in binary gas-liquid mixtures", **J. Stat. Phys.** **53** 543-548.
91. Solc, K., Kleintjes, L. A., Koningsveld, R., 1984. Multiphase Equilibria in Solutions of Polydisperse Homopolymers. 3. Multiple Critical Points, **Macromolecules** **17**, 573.
92. Moore, W. J., 1981. Physical Chemistry, Fifth Editions, William Clowes (Beccles) Limited, Beccles and London.
93. Keskin, M., Gençaslan, M., 1998. Investigation of the phase behavior in a compressible polymer-solvent system using the full Tompa model, **J. Chem. Phys.** **108**, 14.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Ümmügülsüm SEVER
 Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (TC)
 Doğum Tarihi ve Yeri: 02.09.1986 / KAYSERİ
 Medeni Durumu: Bekar
 Telefon: 0505 9429096
 E-mail: severgulsum@gmail.com
 Yazışma Adresi: Cırkalan Mah. 361. Sk. No:38 Kocasinan / KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik / KAYSERİ	2014
Ön lisans	Selçuk Üniversitesi Huğlu MYO Bilgisayar Tek. ve Prog. / KONYA	2008
Lise	Kayseri Lisesi (YDA) / KAYSERİ	2004

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Kurum	Görev
2008/2010	Matbaa	Grafiker
2014/2015	MEB	Ücretli Öğretmenlik

YABANCI DİL

İngilizce