

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

**EŞİT OLMAYAN BÜYÜKLÜKTE MOLEKÜLLERDEN OLUŞAN  
İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN BASINÇ-SICAKLIK-  
YOĞUNLUK DÜZLEMİNDE GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI**

**Tezi Hazırlayan  
Rabiye ŞENTÜRK**

**Danışman  
Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Ağustos 2016  
KAYSERİ**



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

**EŞİT OLMAYAN BÜYÜKLÜKTE MOLEKÜLLERDEN OLUŞAN  
İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN BASINÇ-SICAKLIK-  
YOĞUNLUK DÜZLEMİNDE GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI**

**Tezi Hazırlayan  
Rabiye ŞENTÜRK**

**Danışman  
Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP)  
Birimi Tarafından FYL-2015-5908 kodu ile desteklenmiştir.**


**Ağustos 2016  
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: Rabiye ŞENTÜRK

İmza



## YÖNERGEYE UYGUNLUK

Eşit Olmayan Büyüklükte Moleküllerden Oluşan İkili Gaz-Sıvı Karışımların Basınç-Sıcaklık-Yoğunluk Düzleminde Global Faz Diyagramları adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.

Tezi Hazırlayan

Rabiye SENTÜRK

Danışman

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Fizik Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Prof. Dr. Mustafa Gençaslan danışmanlığında **Rabiye ŞENTÜRK** tarafından hazırlanan “**Eşit Olmayan Büyüklükte Moleküllerden Oluşan İkili Gaz-Sıvı Karışımların Basınç-Sıcaklık-Yoğunluk Düzleminde Global Faz Diyagramları**” adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.


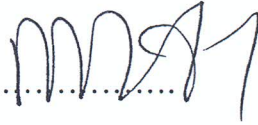
12 / 08 / 2016

**JÜRİ:**

Başkan : Prof. Dr. Mustafa BÖYÜKATA

Üye : Prof. Dr. Mehmet ARI

Üye : Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 29/08/2016 tarih ve 2016/38-12 sayılı kararı ile onaylanmıştır.



Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

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

Bu tezi hazırlama süresince her konuda bana yardımda bulunan firmam Eczacıbaşı Ortak Sağlık ve Güvenlik Birimi'ne ve çalışmalarım sırasında birçok konuda yardımlarını ve desteklerini gördüğüm Latif Gülpınar'a ve Aykut Yavuz'a teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince FYL-2015-5908 kodlu proje kapsamında sağladıkları destekten dolayı Erciyes Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür ederim.

Hayatım boyunca her zaman bana maddi ve manevi yönden destek olan aileme teşekkürlerimi sunarım.

# EŞİT OLMAYAN BÜYÜKLÜKTE MOLEKÜLLERDEN OLUŞAN İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN BASINÇ-SICAKLIK- YOĞUNLUK DÜZLEMİNDE GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI

**Rabiye ŞENTÜRK**

**Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Yüksel Lisans Tezi, Ağustos 2016**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN**

## ÖZET

Global faz diyagramları, basit karışımların yanı sıra kompleks karışımların faz davranışlarını incelemek için de sistematik bir araç teşkil eder. Faz dengeleri çalışmaları, sıvılar ve karışımlarının moleküller arası kuvvetlerinin tabiatı hakkında çok önemli bilgi kaynaklarından biridir. Bu tür çalışmaların başarısı, verilen sistemin durum denklemine bağlıdır. Bu tezde, eşit olmayan büyüklükte moleküllerden müteşekkil ikili gaz-sıvı karışımların kritik çizgileri ve global faz davranışlarını van Laar noktası ve civarında, modife edilmiş van der Waals durum denklemi kullanılarak incelendi ki bu denklem, polimer karışımları için modife edilmiş Tompa modeli ile eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımları için van der Waals modelinin bir kombinasyonudur. Değişik molekül büyüklük faktörleri ve sistem parametreleri için sonuçlar, birleştirilmiş basınç-sıcaklık-yoğunluk düzleminde kapsamlıca verilmiş Scott ve van Konynenburg ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırmasına göre de tartışılmıştır. Buna göre çizimlerimizin, tip IV üzerinden tip II-III; van Laar noktası üzerinden tip II-III ve tip III-II; tip III üzerinden tip IV-II faz geçişi sergiledikleri görülmüştür. Ayrıca, van Laar noktası üzerinden ters tip III-II; ters tip III üzerinden ters IV-II faz geçişi sergilediği bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Global faz diyagramları, İkili gaz-sıvı karışımları, Kritik çizgiler

# GLOBAL PHASE DIAGRAMS IN PRESSURE-TEMPERATURE-DENSITY PLANE FOR UNEQUAL SIZE MOLECULES IN A BINARY GAS-LIQUID MIXTURE

Rabiye ŞENTÜRK

Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences

M. Sc. Thesis, August 2016

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

## ABSTRACT

Global phase diagrams supply a systematic tool to investigate the phase behavior of simple as well as complex mixtures. The studies of phase equilibria are one of the most important sources of information about the nature of intermolecular forces in liquids and their mixtures. The success of such studies depends on equations of state for a given system. In this thesis, we investigate the critical lines and global phase behaviors of unequal size of molecules in binary gas-liquid mixtures at the van Laar point and its vicinity by using a modified van der Waals equation of state, *i.e.*, the combination of the modified Tompa model for polymer mixtures and the van der Waals equation of state for equal size molecules in binary gas-liquid mixtures. The results are displayed for various combinations of the size differences factor of molecules and system parameters in the combined pressure-temperature-density plane in detail, and discussed in accordance with the Scott and van Konynenburg binary gas-liquid phase diagram classification. We found that our plots correspond to the phase transition from type II to type III through type IV, from type II to type III through van Laar point, from type III to type II by means of van Laar point, from type IV to type II through type III. It also found that the transition from inverse type III to inverse type II through van Laar point, and from inverse type IV to type II through inverse type III phase behavior.

**Keywords:** Global phase diagrams, 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
<b>1. BÖLÜM</b>	
<b>GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. BÖLÜM</b>	
<b>KARIŞIMLAR</b> .....	<b>6</b>
<b>2.1. Karışımlar Hakkında Genel Bilgi</b> .....	<b>6</b>
<b>2.2. Çözelti Çeşitleri</b> .....	<b>7</b>
<b>2.2.1. İdeal Çözeltiler</b> .....	<b>8</b>
<b>2.2.2. İdeal Olmayan Çözeltiler</b> .....	<b>9</b>
<b>2.2.3. Polimer Çözeltiler</b> .....	<b>10</b>
<b>2.3. Homojen Bir Karışımın Termodinamik Nicelikleri</b> .....	<b>11</b>
<b>3. BÖLÜM</b>	
<b>KRİTİK ÇİZGİLER VE İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARININ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARININ GENEL BİR TARTIŞMASI</b> .....	<b>15</b>
<b>3.1. Tek Bir Bileşenli Bir Sistemin Faz Diyagramı ve Bunun Değişik Düzlemlerden Görünümü</b> .....	<b>15</b>
<b>3.2. Gibbs Faz Kuralı</b> .....	<b>17</b>
<b>3.3. Genel Olarak Faz Denge Eğrileri</b> .....	<b>19</b>
<b>3.4. İkili Gaz-Sıvı Karışımlarının Global Faz Diyagramlarının Sınıflandırılması</b> .....	<b>24</b>
<b>3.4.1. Tip I Faz Davranışı</b> .....	<b>26</b>
<b>3.4.2. Tip II Faz Davranışı</b> .....	<b>29</b>

3.4.3. Tip III Faz Davranışı.....	31
3.4.4. Tip IV Faz Davranışı.....	32
3.4.5. Tip V Faz Davranışı.....	33
3.4.6. Tip VI Faz Davranışı.....	34
3.5. Faz Diyagramlarında Özel Noktalar ve Faz Geçiş Durumları.....	35
3.5.1. Üçlü Kritik Nokta.....	36
3.5.2. Çift Kritik Uç Nokta.....	38
3.5.3. Matematiksel Çift Nokta.....	40
3.5.4. van Laar Noktası.....	41

#### 4. BÖLÜM

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

4.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli.....	42
4.2. van der Waals Durum Denklemi.....	44
4.3. Polimer Çözeltiler için Flory-Huggins Tompa Modeli.....	45
4.4. Modife Edilmiş Tompa Modeli.....	46
4.5. van der Waals Durum Denklemi ve Modife Edilmiş Tompa Modelinin Kombinasyonu ile Bulunan Yeni Model.....	48

#### 5. BÖLÜM

##### EŞİT OLMAYAN BÜYÜKLÜKTE MOLEKÜLLERDEN MÜTEŞEKKİL İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN, VAN LAAR NOKTASI VE CİVARINDA GLOBAL FAZ DAVRANIŞLARI.....

5.1. Yeni Bir Model Kullanılarak Karışımların Global Faz Davranışları.....	51
5.2 Hesaplama Detayları.....	51
5.2.1 Serbest Enerji ve Durum Denklemi.....	52
5.2.2 Kritik Çizgilerin ve van Laar Noktasının Hesaplanması.....	52
5.2.3 Kullanışlı Özel Referans Noktaları.....	54
5.3. Faz Geçişleri.....	56
5.3.1. Tip II-IV-III Geçişleri.....	57
5.3.2. Tip II-van Laar Noktası-III Geçişleri.....	58

<b>5.3.3. Tip III-van Laar Noktası-II Geçişleri.....</b>	<b>59</b>
<b>5.3.4. Tip IV-III-II Geçişleri.....</b>	<b>60</b>
<b>5.3.5. Ters Tip III-van Laar Noktası- Ters Tip II Geçişleri.....</b>	<b>61</b>
<b>5.3.6. Ters Tip IV- Ters Tip II - Ters Tip III Geçişleri.....</b>	<b>62</b>
<b>6. BÖLÜM</b>	
<b>SONUÇ VE TARTIşMA.....</b>	<b>65</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>69</b>
<b>ÖZGEÇMİş.....</b>	<b>76</b>



## 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
$\Psi_1$	: Çözücü konsantrasyonu
$\Psi_2$	: Çözünen konsantrasyonu
$\Delta H$	: Karışma entalpisi
$E$	: Sistemin enerjisi
$F$	: Helmholtz serbest enerjisi
$H$	: Entalpi (ısı fonksiyonu)
$G$	: Gibbs serbest enerjisi
$\Lambda_i$	: Sistemin durumunun bazı fonksiyonları
$N$	: Parçacık sayısı
$\mu$	: 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
$r_1$	: Bileşen 1' in molekül büyüklük faktörü
$r_2$	: Bileşen 2' in molekül büyüklük faktörü
$u_1, u_2$ ve $u_0$	: Etkileşme enerjisi parametreleri
$\rho$	: 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  
 $C_L$  : van Laar noktası



## ÇİZELGELER LİSTESİ

Tablo 2.1. Değişik türde çözeltiler.

Tablo 6.1a. Molekül büyüklük faktörlerinin, yani  $r_1$  ve  $r_2$ 'nin değişik değerleri ve enerji parametrelerinin  $w_1 = 1$ ,  $w_2 = 2,884550237 + \Delta w$ ,  $w_0 = 0,4877574910$  değerleri için elde edilen faz diyagramlarının Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre durumu.

Tablo 6.1b. Tablo 6.1a'nın devamı.



## ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 2.1. Raoult kanununun gösterilişi.
- Şekil 2.2. Raoult kanunundan negatif sapma gösteren ikili bir karışımın  $P-x(T)$  diyagramı. Karışımın minimum buhar basıncı vardır.
- Şekil 2.3. Raoult kanunundan pozitif sapma gösteren ikili bir karışımın  $P-x(T)$  diyagramı. Karışımın maksimum buhar basıncı vardır.
- Şekil 2.4. Bir polimer örgü çözeltilisinin sıvı örgü teoreminde şematik olarak gösterimi.
- Şekil 3.1. CO<sub>2</sub> gibi tek bileşenli bir sistemin P-V-T yüzeyinin P-T ve P-V düzlemlerine izdüşümleri.
- Şekil 3.2. Kritik nokta yakınında bir denge eğrisi.
- Şekil 3.3. Kritik nokta yakınında bir denge eğrisi
- Şekil 3.4. Zayıf çözeltilerde denge eğrisi.
- Şekil 3.5. Birbirleriyle temas halinde olan üç fazdan oluşan iki bileşenli bir sistemin denge eğrisi.
- Şekil 3.6. Bir kritik çizginin izdüşümü.
- Şekil 3.7. Üç faz çizgisinin izdüşümü.
- Şekil 3.8. Eşit konsantrasyon çizgisinin izdüşümü.
- Şekil 3.9. Saf madde çizgisinin izdüşümü.
- Şekil 3.10. van Konynenburg ve Scott sınıflandırmasına göre ikili akışkan faz davranışlarının altı ana tipi. C<sub>A</sub>, bileşen A'nın C<sub>B</sub>, ise bileşen B'nin kritik noktasıdır.
- Şekil 3.11. Tip I karışımları için sürekli kritik çizginin altı muhtemel durumu.
- Şekil 3.12. Maksimum basınç azeotropili Tip II faz davranışı.
- Şekil 3.13. Minimum basınç azeotropili Tip I faz davranışı.
- Şekil 3.14. Bancroft noktası bulunduran Tip I karışımı.
- Şekil 3.15. Yüksek basınç karıştırılmazlığı içeren Tip II faz davranışı.
- Şekil 3.16. Tip II karışımlarında kritik çizgilerin muhtemel biçimleri.
- Şekil 3.17. Maksimum basınç azeotropisine sahip Tip II faz davranışını gösteren ikili karışım.
- Şekil 3.18. Tip II-HA faz davranışı gösteren ikili karışım.
- Şekil 3.19. Tip III karışımlarının dört mümkün durumu.
- Şekil 3.20. Heteroazeotrop davranışı gösteren Tip III faz davranışı.

Şekil 3.21. Tip IV faz davranışı.

Şekil 3.22. Tip V faz davranışı.

Şekil 3.23(a). Tip VI faz davranışı.

Şekil 3.23(b). Tip VI faz davranışının dört olası durumundan biri.

Şekil 3.23(c). Tip I faz davranışının özel bir hali olarak düşünülebilir.

Şekil 3.23(d). Tip VI faz davranışının dört olası durumundan biri.

Şekil 3.24. Scott ve van Konynenburg'un II, III, IV ve IV\* sınıflarına karşılık gelen parametre uzayı bölgeleri.  $k=0$  kesikli çizgisi geometrik ortalama şartını gösterir.

Şekil 3.25. P-T düzleminde üçlü kritik nokta.

Şekil 3.26. P-T düzleminde ÇKUN. Tip III ve Tip IV faz davranışı arasında ÇKUN yoluyla geçiş durumunun P-T izdüşümü.

Şekil 3.27. van Laar noktalı bir ikili karışımın P-T izdüşümü.

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

Şekil 4.2. Flory-Huggins Tompa modelinin şematik gösterimi.

Şekil 4.3. Modife edilmiş Tompa modelinin şematik gösterimi.

Şekil 5.1(a). Tüm şekillerde  $\Delta_w = 0,441011194$  ve  $r_1 = 1$  kullanılmış olup sağa doğru  $\sigma$  değerleri, aşağıya doğru ise  $r_2$  faktörü değişmektedir. Her bir durumun hangi tip faz davranışı sergilediği şekil üzerinde gösterilmektedir.

Şekil 5.1(b). Şekil 5.1(a) ile aynı fakat bu kez negatif bir sapma yani  $\Delta_w = -0,368150022$  kullanılmıştır. Yine, molekül büyüklük faktörlerinden  $r_1 = 1$  sabit kalırken, sağa doğru  $\sigma$  değerleri, aşağıya doğru ise  $r_2$  faktörü değişmektedir.

Şekil 5.1(c). Şekil 5.1(b) ile aynı fakat bu kez molekül büyüklük faktörlerinden  $r_2 = 1$  şeklinde sabit tutulurken aşağıya doğru  $r_1$  faktörü değişmektedir.

Şekil 5.1(d). Şekil 5.1(a) ile aynı fakat bu kez  $\Delta_w = 0,664466572$  kullanılmıştır. İlk satırda  $r_1 = r_2 = 1$  kullanılırken, ikinci ve üçüncü satırda  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri karşılıklı olarak değiştirilmiştir.

Şekil 5.1(e). Şekil 5.1(a) ile aynı fakat bu kez başka bir negatif sapma değeri yani  $\Delta_w = -2,497943359$  kullanılmıştır. Yine, molekül büyüklük faktörlerinden  $r_1 = 1$  sabit kalırken aşağıya doğru  $r_2$  faktörü değişmektedir.

Şekil 5.1(f). Şekil 5.1(d) ile aynı fakat başka bir negatif sapma değeri, yani  $\Delta w = -2.602774894$  kullanılmıştır. İlk satırda  $r_1 = r_2 = 1$  kullanılırken, ikinci ve üçüncü satırda  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri karşılıklı olarak değiştirilmiştir.



# 1. BÖLÜM

## GİRİŞ

Özellikle kritik ve süperkritik bölgede karışımların faz davranışları, karışımların kullanım alanının çok geniş olması ve ihtiyaçların sınırsız olması nedeniyle bilim ve teknolojide her geçen gün artan bir öneme sahiptir. Süperkritik Akışkan Çıkarımı (Supercritical Fluid Extraction) ve Süperkritik Akışkan Kromatografisi (Supercritical Fluid Chromatography) gibi yeni ayırıştırma tekniklerinin yanı sıra yağ ve akaryakıt endüstrisinde, kimyada, jeoloji ve minerolojide hayati önemdedir. Bu nedenle karışımların, özellikle kritik ve süperkritik bölgede davranışlarının çok iyi bilinmesi gerekir. Ne var ki karışımların, özellikle kritik ve süperkritik bölgedeki global faz davranışlarını açıklamak için şu ana kadar kullanılan çok sayıda durum denklemi, global faz uzayındaki her bir bölge için hala tam tatminkar değildir.

Karışımların global faz davranışlarını anlamının en iyi yolu, karışım sisteminin kritik çizgilerini elde etmektir. Bu şekilde faz davranışı analizi yapma çalışmaları, bu yüzyılın başlarına kadar dayanır. Ancak, hesaplama tekniklerindeki ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere paralel olarak, değişik durum denklemleri kullanılarak, son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmıştır. Kritik çizgileri elde ederek ikili karışımların global faz davranışlarını izah etme konusunda ilk kapsamlı çalışma, van Konynenburg ve Scott [1, 2] tarafından yapılmıştır. van Konynenburg ve Scott çalışmalarında, van der Waals durum denklemini ve van der Waals karışım kuralını kullanarak, ikili karışımların global faz diyagramlarını elde etmişler ve bu diyagramlarla ilgili bir sınıflandırma yapmışlardır. Sınıflandırmaları 5 ana diyagram tipi olmakla birlikte, daha sonra bu konuda çalışanlar, ana diyagram tipini 6'ya çıkarmışlardır ve bu haliyle literatürde oldukça yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Rowlinson ve Swinton [3],

deneysel olarak bulunan ikili faz diyagramlarının detaylı bir tartışmasını yapmışlardır. Benzer bir çalışmayı, Furman ve arkadaşları [4] örgü-gaz modeliyle, Furman ve Griffiths [5], ikili karışımlar için van der Waals durum denklemi ve örgü-gaz modelini birleştirmek suretiyle yapmışlar; yeni faz davranış tipleri keşfetmişler ve başka bir faz diyagram sınıflandırması sunmuşlardır. Mazur ve arkadaşları [6], Boshkov ve arkadaşları [7], ikili karışımların global faz diyagramlarını Ree durum denklemi ile incelemişlerdir. Meijer [8], Meijer ve arkadaşları [9-15], ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarını üç durumlu ikili örgü-gaz modeliyle [16] ve van der Waals örgü-gaz modeliyle [17], mol kesirleri ( $x_1 - x_2$ ); basınç-sıcaklık ( $P - T$ ) ve sıcaklık-yoğunluk ( $T - x$ ) gibi düzlemlerde incelemişlerdir. Deiters ve Pegg [17], ikili gaz-sıvı karışımların faz davranışlarının sistematik bir incelemesini Redlich-Kwong durum denklemini kullanarak yapmışlardır. Kraska ve Deiters [18], benzer bir çalışmayı, Carnahan-Starling-Redlich-Kwong durum denklemiyle gerçekleştirmişlerdir. van Pelt ve çalışma arkadaşları [19], ikili gaz-sıvı karışımların, faz diyagramlarında faz dengelerinin yanı sıra, geçiş durumları, bazı termodinamik özellikleri ve kritik çizgileri simplified-perturbed hard-chain teorisini kullanarak yapmışlardır. Nezbeda ve arkadaşları [20], herhangi bir durum denklemini dikkate almaksızın, çekici katı kürelerin Lorentz-Berthelot [21] ve Non-Lorentz Berthelot [22] karışımlarını kullanarak bir modele dayanan veya gerçek ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarını incelemişler ve faz dengeleri olaylarının genel bir tarifini vermişlerdir. Global faz diyagramındaki farklı bölgeler için kritik çizgileri ve topolojilerini  $P-T$  düzleminde taslak olarak çizmişlerdir. Scott [23], global faz diyagramlarında, van der Waals benzeri durum denklemlerinin genel bir değerlendirmesini yapmıştır. Bu arada, belirtmekte fayda vardır ki Bolz [24] ikili gaz-sıvı karışımları için, van Konynenburg ve Scott ile Furman ve arkadaşlarının sınıflandırmasının bir birleşimi olan yeni bir faz diyagram sınıflandırması sunmuştur. Bluma ve Deiters [25], üçlü faz diyagramların topolojik sınıflandırması ve bir alt sistem olarak bunların ikili faz diyagramları ile ilişkisini van der Waals durum denklemini kullanarak tartışmışlardır. Wang ve arkadaşları [26], ikili karışımların global faz davranışlarını ve kapalı-döngü faz geçişlerini Guggenheim denklemi ile incelemişlerdir. Quiñones-Cisneros [27], PC-SAFT modeli kullanarak, barotropik davranışın tip II'den tip III'e geçiş faz davranışıyla ilgisini ortaya koymuştur. Cismondi and Michelsen [28], ikili karışımlarda global faz dengeleri, yani kritik çizgi hesaplamaları, kritik uç noktalar ve sıvı-sıvı-gaz dengeleri için genel bir strateji

sunmuşlardır ve sonuçları basınç-sıcaklık düzleminin yanı sıra sıcaklık-mol kesir düzleminde vermişlerdir. Woywod and Schoen [29], eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımların tam faz diyagramlarını ortalama-alan örgü yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak hesaplamışlardır. Patel and Sunol [30], global faz denge diyagramlarını otomatik üreten sistematik bir metot geliştirmişlerdir. Algoritmaları, sadece altı ana faz diyagram davranış tipi için değil katı fazların mevcudiyetinde, farklı farklı katı-akışkan davranış tiplerini de elde edecek mahiyettedir. Sonuçlarını, basınç-sıcaklık düzleminin yanı sıra sıcaklık-mol kesir düzleminde de ifade etmişlerdir.

Gençaslan ve arkadaşları [31], zincir moleküllü ikili karışımlar için modife edilmiş örgü-gaz modelini kullanarak global faz diyagramlarında kapalı kritik döngüleri incelemişlerdir. Scalise ve Henderson [32], bazı ikili Yukawa karışımlarının global faz davranışlarını indirgenmiş basınç-sıcaklık düzleminin yanı sıra indirgenmiş basınç-sıcaklık-mol kesir düzlemlerinde incelemişlerdir. van Konynenburg ve Scott ile başlayan, ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırmasına, son zamanlarda detaylı bir şema ile Privat ve Jaubert [33] de dahil olmuştur. Polimer karışım sistemleri için Gençaslan ve arkadaşları [34], örgü-gaz modeli ve Flory-Huggins Tompa modelini birleştirerek geliştirdikleri modife edilmiş Tompa modelini kullanarak polimer karışımların global faz davranışlarını, değişik zincir uzunluğu faktörleri için gerek  $x_1 - x_2$  (sırayla, bileşen 1'in ve bileşen 2'nin mol kesirleri) gerekse  $P - T$  düzlemlerinde incelemişlerdir. Bu incelemeler, global faz diyagramında başlıca bir faz geçiş mekanizması olan Matematiksel Çift Nokta (Crossing Point) ve civarında yapılmıştır [34-43]. Elde ettikleri faz diyagramlarını, bu alanda literatürde oldukça yaygın olarak kullanılan Scott ve van Konynenburg ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırmasına [1, 2] göre tartışmışlar ve bunların Tip I, Tip II, Tip III, Tip IV, ters Tip III faz davranış tipleri sergilediklerini tespit etmişlerdir. Gençaslan ve arkadaşlarının bu çalışmalarının asıl motivasyonu, eşit olmayan büyüklükteki moleküllerden müteşekkil ikili karışımların global faz davranışlarını matematiksel çift nokta ve civarında incelemek idi ve anlaşılacağı gibi kolaylıkla polimer karışım sistemlerine uygulanmıştır. Gençaslan ve arkadaşları, ikili gaz-sıvı karışımların [44] ve Gençaslan [45], polimer karışımların global faz davranışlarını, enerji parametreleri uzayında özel bir bölge olan kalkan-bölgesinde 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 [45] hem de birleştirilmiş  $P^* - T^* - x$  düzleminde [46] incelemişlerdir. Bunu yaparken, daha önce polimer karışım sistemleri için modife ettikleri Tompa modeli ile eşit büyüklüklü moleküllerin ikili karışımları için kullanılan van der Waals denklemini birleştirmek suretiyle geliştirdikleri yeni bir modeli kullanmışlardır. Sonuçları, yine Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına [1, 2] göre tartışmışlar ve bunların Tip I, II, III ve IV faz davranış tipleri sergilediklerini tespit etmişlerdir. Bu tezde ise, yine Gençaslan ve Keskin tarafından geliştirilen yeni model [45, 46] kullanılarak, farklı molekül büyüklük faktörleri için, ikili karışımların van Laar noktası ve civarındaki global faz davranışları daha detaylı ele alınıp bu özel nokta ve civarında başka faz davranış tiplerinin olup olmadığı daha ziyade deneysel çalışmaların kullandığı  $P - T - x$  düzleminde araştırılacaktır. Enerji parametreleri uzayında oldukça dar bir alanda gözlemlenebilen ve dolayısıyla daha zorlu ve hassas hesaplama gerektirdiği için daha önce elde edilememiş olan Tip IV\* faz davranış tipi de elde edildiği takdirde bu alandaki literatüre önemli bir katkısının olacağı aşikardır.

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, karasız kolları da tespit edilebilsin. Öte yandan faz geçişleri için, enerji parametreleri uzayında (global faz diyagramı) uygun bölge en ince ayrıntısına kadar taranmalıdır. Meijer [14], global faz diyagramlarında, matematiksel çift nokta aynı zamanda bir üçlü kritik nokta ise bunu van Laar noktası olarak adlandırmıştır ki bir faz geçiş mekanizmasının yer aldığı önemli bir noktadır.

Amacımıza ulaşmak için, önce karışım 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 program geliştirilerek kritik çizgiler için nümerik hesaplamalara geçilecektir. Kritik çizgiler, bileşen 1 ve bileşen 2'nin mol kesirlerinin (sırayla  $x_1$  ve  $x_2$ ) fonksiyonu olarak elde edildikten sonra bu

değerler kullanılarak  $P$  ve  $T$  değerleri hesaplanacaktır. Elde edilen nümerik değerler, uygun bir grafik programına aktarılarak  $P-T$  ve  $T-x$  ( $x = \frac{x_2}{(x_1 + x_2)}$ ) düzleminde faz diyagramları çizilecek ve bunlar  $P-T-x$  düzemi olarak birleştirilerek sunulacaktır. Değişik molekül büyüklük faktörleri ve değişik enerji parametreleri için faz diyagramlarının durumu Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre tartışılacaktır.

Tezin giriş kısmı olan mevcut Bölüm 1'den sonra, Bölüm 2'de karışımlar ve çözeltiler, ideal olan ve olmayan çözeltilere ek olarak polimer çözeltiler ve homojen bir karışımın termodinamik nicelikleri hakkında bilgi verilecektir. Bölüm 3'de ikili gaz-sıvı karışımların global faz diyagramları ve bunların sınıflandırılmasından Scott ve van Konynenburg [1, 2] faz diyagram sınıflandırması ele alınacak, ikili akışkanların faz davranışları çalışmalarındaki önemi vurgulanacak; özel faz geçiş noktaları alt başlıklar halinde ele alınacaktır. İkili gaz-sıvı karışımların global faz diyagramlarını elde etmek için literatürde kullanılan bazı durum denklemleri ve bu tezde kullanılacak olan model hakkında bilgiler Bölüm 4'de yer alacaktır. Bölüm 5'de ise eşit büyüklükte olmayan moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımların, van Laar noktası ve civarındaki global faz davranışları  $P-T$  düzleminde elde edilmesi ve değerlendirilmesi yapılacaktır. Son bölümde, yani Bölüm 6'da sonuç ve tartışma yer alacaktır.

## 2. BÖLÜM

### KARIŞIMLAR

#### 2.1. Karışımlar Hakkında Genel Bilgi

İki ya da çok sayıda maddenin bir araya gelmesiyle oluşan madde topluluğuna karışım denir ve bu karışımı oluşturan maddelere bileşen denir. Karışımlar; saf maddeler, element ve bileşiklerden oluşur. Homojen ve heterojen olmak üzere karışımlar ikiye ayrılır. Homojen karışım, her yerde aynı özelliği gösteren, tek bir madde gibi görünen karışımlardır. Heterojen karışım, farklı yerlerde farklı özellik gösteren, tek bir madde gibi görünmeyen karışımlardır. Karışımları belirlemek için, kimyasal analizlerinin yanısıra ve faz yüzdelerinin de bilinmesi gerekir. Sıcaklık, yoğunluk, derişim, kırılma indisi, buhar ve dielektrik sabiti gibi maddenin toplam kütesinden bağımsız olan yani yoğun parametre özelliği taşıyan değişkenlerin her noktasında aynı olduğu sistem bölgelerine faz denilmektedir.

Homojen karışımlara, özel olarak, çözelti adı verilir. Bir maddenin başka bir madde içinde homojen olarak dağılarak karışım oluşturmaya çözünme, oluşan karışıma ise çözelti denir. Bir çözeltiyi tanımlarken, çözeltiyi oluşturan bileşenler ve bağıl miktarları hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Maddelerin bağıl miktarlarına bu maddenin konsantrasyonu denir. Çözelti özellikleri bağıl miktarına, yani konsantrasyonuna bağlıdır. Konsantrasyon birimleri; mol kesri, molalite, formalite, molarite ve normalite olmak üzere beş faktöre bağlıdır.

Tez çalışmamızda, çözünen ve çözücü bağıl sayıları arasındaki bağıntıyı belirlemek için mol kesri terimi kullanılacaktır. Çözeltideki bileşenlerin, herhangi birinin toplam mol sayısına bölünmesine mol kesri denir.

İki bileşenden oluşan bir çözeltide;  $n_1$  , 1 . bileşenin ve  $n_2$  , 2. bileşenin mol sayısı ise

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

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

olarak verilir. Böylece herhangi bir  $i$  sayıda bileşen için konsantrasyonlar, mol kesirleri cinsinden

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

şeklinde olup bunların toplamı, yani

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

ifadesi normalizasyon şartı olarak bilinir.

## 2.2. Çözelti Çeşitleri

Tablo 2.1'de örnekleri verildiği üzere çözeltiler katı, sıvı ve gaz olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır.

Bir bileşenin başka bir bileşen içinde her tarafa atomik veya moleküler büyüklükte dağılmasından oluşan katılar, katı çözeltilerdir. Bu tip çözeltilerde, atomların yayılışı/dağılışı düzenlidir. Katı çözeltiler alaşım olarak da bilinmektedir. Alaşımı, metalik özelliklere sahip birden fazla elementin karışımı olarak ifade edebiliriz. Öte yandan, bütün alaşımlara katı çözelti diyemeyiz. Çünkü bizmut ve kadmiyum gibi alaşımı oluşturan her iki elementin de çok küçük kristallerinin karışımından oluşmuş heterojen karışımlardır.

Sıvı içerisinde herhangi bir katı, sıvı veya gazın çözünmesi sıvı çözeltiyi oluşturur. Sıvı olarak su kullanılmakta ise sulu çözelti olarak adlandırılır. Şeker-su karışımını incelediğimizde, şeker molekülleri çözeltilinin tamamına gelişigüzel dağılmıştır. Bunun için, sıvı çözeltiler homojendir diyebiliriz.

Tablo 2.1. Değişik türde çözeltiler.

Çözücü Madde	Çözümlemiş (çözünmüş) Madde	Örnek
KATI	katı sıvı gaz	bakır içinde çinko bakır içinde civa paladyumda hidrojen
SIVI	katı sıvı gaz	su içinde şeker su içinde alkol su içinde oksijen
GAZ	katı sıvı gaz	azot içinde iyot azot içinde su azot içinde oksijen

En az iki gazdan oluşan, bir gazın başka bir gaz içerisinde çözünmesi/karışımıyla oluşan çözeltilere ise gaz çözeltiler denir. Bütün gazların birbiri içerisindeki karışımı homojendir yani çözeltilerdir.

### 2.2.1. İdeal Çözeltiler

Çözünenin uçucu olmadığı ve çözücünün uçucu olduğu bir çözeltide, çözücünün buhar basıncının, çözünenin konsantrasyonuna çok karışık bir şekilde bağlı olduğu deneylerle bulunmuştur. Bazı çözeltiler var ki buhar basıncı ile konsantrasyonu arasındaki bağıntı çok basittir. Bunlar, bileşenleri arasında herhangi bir ısı alışverişi olmadan oluşan çözeltilerdir. Bunun gibi çözeltilerde, çözücünün buhar basıncı mol kesri ile orantılıdır ve orantı sabiti ise saf çözücünün buhar basıncıdır, yani

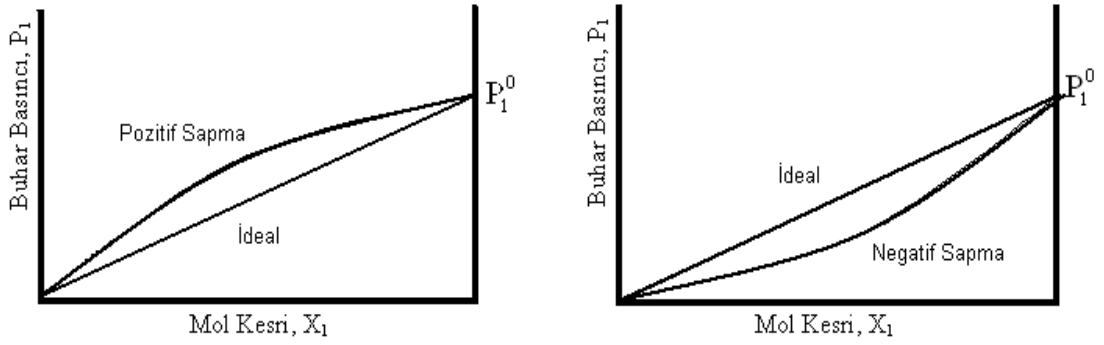
$$P_{\text{çözücü}} = P_1 = P_1^0 x_1$$

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

olur.  $P_1$ , çözücünün (bileşen 1'in) gerçek buhar basıncı;  $P_1^0$ , saf çözücünün buhar basıncı;  $x_1$ , bileşen 1'in (çözücünün) çözeltideki mol kesri;  $n_1$  ve  $n_2$  ise bileşen 1 ve bileşen 2'nin çözeltideki mol sayılarıdır. Buhar basıncının (2.1) eşitliğine göre konsantrasyona bağlı olduğu her çözeltiler bir ideal çözeltilerdir.

$$P_1 = P_1^0 x_1$$

bağıntısına Raoult kanunu denir. Raoult kanunu en iyi şekilde seyreltik çözeltilerde gerçekleşir. Çözünen maddenin konsantrasyonu arttırıldıkça çözücünün buhar basıncının ideallikten saptığı görülür ve bu sapma genel olarak pozitif değerde olsa da bazı durumlarda negatif yönde olmaktadır. Negatif ve pozitif sapsmalar Şekil 2.1.'de gösterilmiştir.



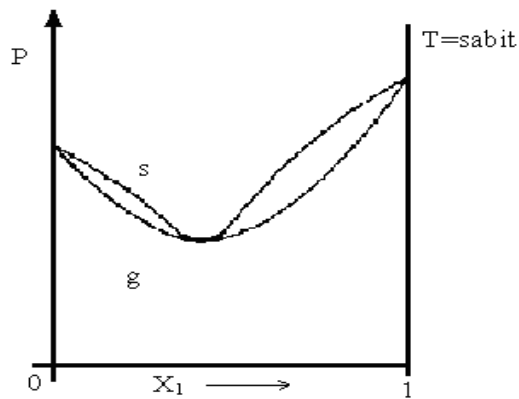
Şekil 2.1. Raoult kanununun gösterilişi.

### 2.2.2. İdeal Olmayan Çözeltiler

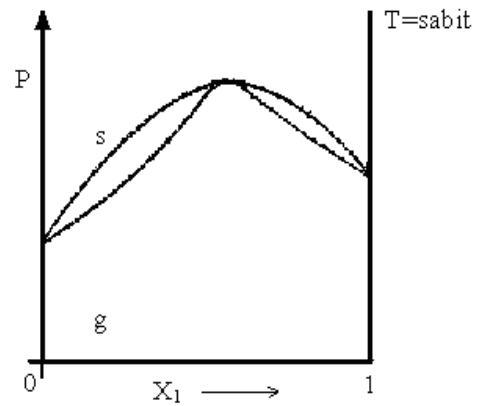
Raoult kanununa uymayan çözeltilere ideal olmayan çözeltiler denir. En belirgin özellikleri, bileşenlerin birbirleri ile karışırken soğurulması ve ısı açığa çıkarmalarıdır. Karışımı oluşturan bileşenlerin saf halde bulduklarındaki enerjileri karışım içinde buldukları enerjilerinde büyükse karışım oluşturulurken ısı açığa çıkarması gözlemlenir. Raoult kanunundaki negatif sapma, karışım oluşurken ısı açığa çıkmasıyla gözlemlenir. Şekil 2.2.'de görüldüğü gibi Raoult kanunu gereği karışımın bir minimum buhar basıncı bulunmaktadır. Karışma esnasında ısı soğuruluyor ise Raoult kanunundan pozitif sapma gerçekleşir. Şekil 2.3.'de görüldüğü gibi karışımın bir maksimum buhar basıncı bulunmaktadır [47, 48].

Sonuç olarak, kaynama noktası minimumu, buhar basıncı minimumunun bulunması sonucu da bir kaynama noktası maksimumu beklenir. Bu tip karışım, azeotropik bir

karışımdır. Azeotropik karışımda sıvı ile gaz eğrilerinin birbirine teğet olduğu görülür yani, buharın bileşimi sıvınıninkiyle aynı olur [48].



Şekil 2.2. Raoult kanunundan negatif sapma gösteren ikili bir karışımın  $P-x(T)$  diyagramı. Karışımın minimum buhar basıncı vardır.

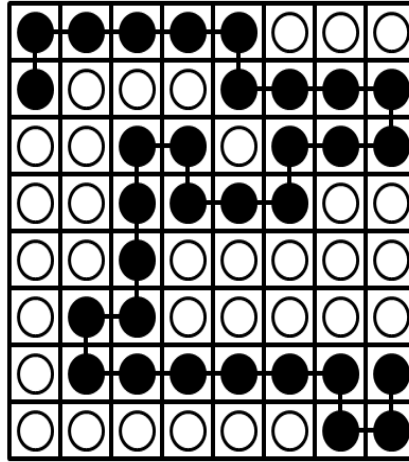


Şekil 2.3. Raoult kanunundan pozitif sapma gösteren ikili bir karışımın  $P-x(T)$  diyagramı. Karışımın maksimum buhar basıncı vardır.

### 2.2.3. Polimer Çözeltiler

Polimer çözeltiler, şekerin ya da tuzun çözünmesine benzer şekilde açıklanabilir. Polimerler de çözünme parametrelerine ve moleküler etkileşimlere bağlı olarak belirli çözücüler içinde çözünebilirler. Polimerlerin çözünme kabiliyeti, moleküller arası ve molekül içi etkileşimlere bağlıdır. Çözünmüşü polimer olan çözelti, eğer polimerin ağırlığı yükselirse, ideallikten sapma gösterir. Fakat, seyreltik bir polimer çözelti Raoult kanununa göre, asimptotik limit dahilinde yaklaşır [49].

Polimer çözeltilerde, polimer çözücü etkileşim kuvvetleri, polimer zincirleri arasındaki etkileşim kuvvetlerini yenebilirse, arası açılmış polimer zincirlerin içerisine yerleşerek dağılmaya başlar ve karışım çözelti şekline gelir. Şekil 2.4.'de örgü modelinde görüldüğü gibi, polimer zincirlerin birbirlerine bağlı olmalarına rağmen çözücü molekülleri arasında dağılmış ve çözülmüşlerdir. Çözünme sırasında hacimsel değişimin olmadığı öngörülür, bu da Flory-Huggins teoreminin diğer bir varsayımıdır.



Şekil 2.4. Bir polimer örgü çözeltisinin sıvı örgü teoreminde şematik olarak gösterimi.

### 2.3. Homojen Bir Karışımın Termodinamik Nicelikleri

Özdeş parçacıklardan oluşmuş, sıcaklığı ve basıncı sabit bir sistem dengede ise dört temel termodinamik denklemi, geniş parametreler cinsinden birinci dereceden homojen bir fonksiyon olmalıdır [50].

Sistemin  $E$  enerjisini, parçacık sayısının ( $N$ ),  $T$ , entropi ( $S$ ) ve hacmin ( $V$ ) bir fonksiyonu olarak ele alırsak, en genel homojen fonksiyon,

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

$$E = N_f \left( \frac{S}{N}, \frac{V}{N} \right) \quad (2.2)$$

formundadır.  $F$  serbest enerjisini (Helmholtz serbest enerjisi),  $N$ ,  $T$  ve  $V$  cinsinden olarak ele alalım. Bu takdirde,

$$F = F(S, T)$$

$$F = N_f \left( \frac{V}{N}, T \right) \quad (2.3)$$

yazılabilir.  $H$  entalpisi (ısı fonksiyonu) ise  $N$ ,  $P$  ve  $S$  fonksiyonu olarak,

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

$$H = N_f \left( \frac{S}{N}, P \right) \quad (2.4)$$

şeklinde elde edilir. Bu tipte Gibbs serbest enerjisini ( $G$ ),  $N$ ,  $P$  ve  $T$  fonksiyonu olarak,

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

$$G = N_f(P, T) \quad (2.5)$$

formunda elde edilir. Bu sistemde hacmin yanı sıra  $\lambda_i$  gibi başka parametreler varsa, sistem enerjisinin diferansiyeli için ifade de  $d\lambda_i$  diferansiyeli ile orantılı olarak arttırılmalıdır. Burada  $A_i$ , sistem durumunun bazı fonksiyonu,  $dG$  Gibbs serbest enerjisi,  $dF$  Helmholtz serbest enerjisi,  $dH$  entalpiyi göstermektedir ki dört temel termodinamik denklem, diferansiyel formda

$$dE = TdS - PdV + \sum_i A_i d\lambda_i, \quad (2.6a)$$

$$dF = -SdT + PdV + \sum_i A_i d\lambda_i, \quad (2.6b)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i, \quad (2.6c)$$

$$dW = TdS + VdP + \sum_i A_i d\lambda_i, \quad (2.6d)$$

şeklinde olacaktır [50].  $N$  parçacık sayısı bağımsız değişken olup  $\lambda_i$  parametresine karşılık gelmektedir. Öyle ki yukarıda belirtilen termodinamik denklemler  $dN$  ile orantılıdır yani,

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \quad (2.7a)$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \quad (2.7b)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (2.7c)$$

$$dG = TdS + VdP + \mu dN, \quad (2.7d)$$

olacaktır. Burada  $\mu$ , kimyasal potansiyeldir ve

$$\begin{aligned} \mu &= \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \\ \mu &= \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P,T} = \left( \frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S,V} \end{aligned} \quad (2.8)$$

şeklinde olacağı aşikârdır.

Birden fazla ve farklı parçacıklardan oluşan sistemlerde, kimyasal reaksiyon olmadıkça, sistemin bileşen sayısı madde sayısı anlamına gelmektedir. Denge durumundaki bir sistem için tüm termodinamik nicelikler tamamen tayin edilebilir [50].

Tüm termodinamik nicelikler, geniş değişkenler cinsinden homojen bir fonksiyon olmalıdır. Bunun yanı sıra sistemin, parçacık sayısına göre termodinamik potansiyellerinden birinin türevi olarak tek bir kimyasal potansiyel kavramı yerine karşımın her bir bileşeni için  $\mu_i$  kimyasal potansiyeli vardır. Bunlar,  $N_i$  parçacık sayısına göre termodinamik potansiyelin türevidir. Bu duruma göre, denklem (2.7a-d) formüllerindeki  $\mu dN$  ile  $\sum_i \mu dN_i$  toplamı değiştirilmelidir, mesela

$dF$  diferansiyeli için,

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \quad (2.9)$$

olup bu durumda kimyasal potansiyel  $\mu_i$  ise,

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} \quad (2.10)$$

halini alır.  $N_i$ 'ye göre  $F$  (Helmoltz serbest enerjisi), birinci dereceden fonksiyon olduğundan kimyasal potansiyel, bu değişkenlere göre sıfırıncı dereceden bir fonksiyon olmalıdır.

Gelecek bölümde ise ikili gaz-sıvı karışımların global faz diyagramları ve bunların sınıflandırılması hakkında genel bilgiler ve özel faz geçiş noktaları alt başlıklar olarak ele alınacaktır.



### 3. BÖLÜM

## KRİTİK ÇİZGİLER VE İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN FAZ DİYAGRAMLARININ GENEL BİR TARTIŞMASI

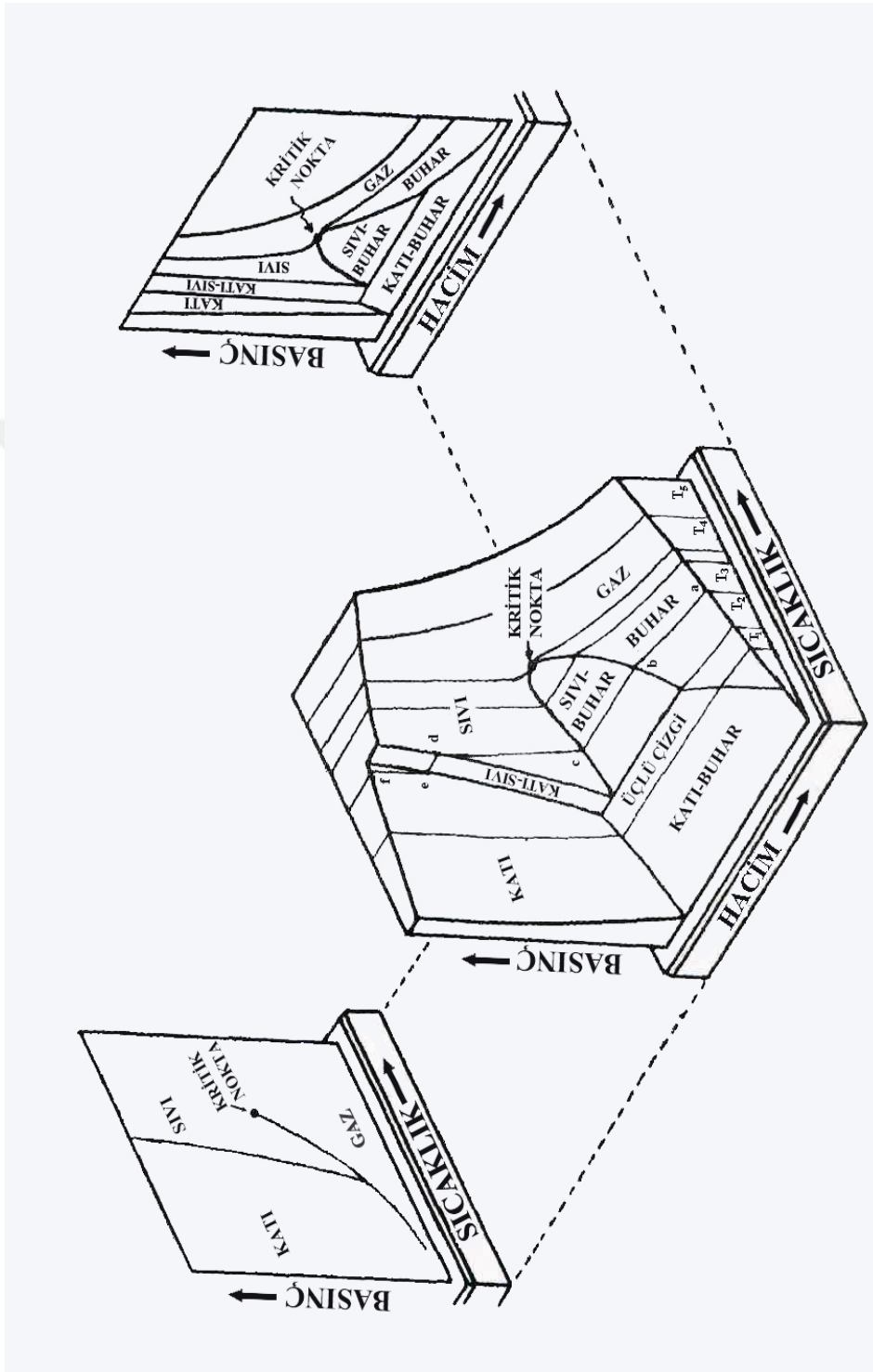
Gerek faz denge eğrileri gerekse kritik çizgiler basit bir yapıya sahip olabileceği gibi daha da karmaşık bir yapıya sahip olabilirler. Bu sebeple,  $P-V-T$  veya  $P-x-T$  veya üç boyuttaki çizimleri yerine  $P-T$ ,  $x_1-x_2$  veya  $T-x$  ya da  $P-V$  düzlemlerine izdüşümleri kullanılır. Bu düzlemlerin kullanılmış olması, araştırmacının deneysel ya da teorik çalışmasına bağlıdır. Genel olarak deneysel çalışmalarda  $P-T$  düzlemi, teorik çalışmalarda  $x_1-x_2$  düzlemi kullanılır. Tezimizde elde ettiğimiz kritik çizgiler, birleştirilmiş  $P-T-x$  düzlemde verilecektir.

Kesim 3.1’de izdüşüm olayını açıklayabilmek için daha basit bir yapıda olan tek bileşenli bir sistemin  $P-V-T$  diyagramının değişik eksenler üzerindeki izdüşümlerini inceleyeceğiz. Gibbs faz kuralını Kesim 3.2’de verdikten sonra, Kesim 3.4’de ikili gaz-sıvı karışımların faz diyagram tipleri anlatılacak ve kısım 3.5’de faz geçişlerinin gerçekleştiği özel noktalar anlatılacaktır.

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

İzdüşüm kavramının daha kolay anlaşılabilmesi için Şekil 3.1’deki gibi tek bileşenli bir sistemin  $P-V-T$  diyagramını ele alalım.

Faz kurallarına göre, tek bileşenli bir sistemin serbestlik derecesi sayısı ikidir. Bunun için, tek bileşenli bir sistem için denge şartları iki boyutlu bir faz diyagramı ile verilebilir.



Şekil 3.1. CO<sub>2</sub> gibi tek bileşenli bir sistemin  $P$ - $V$ - $T$  yüzeyinin  $P$ - $T$  ve  $P$ - $V$  düzlemlerine izdüşümleri.

Şekil 3.1, donarken büzülen bir madde olan karbondioksit (CO<sub>2</sub>) için bir  $P$ - $V$ - $T$  yüzeyini göstermektedir. Donarken genişleyen maddeler için örneğin suyun (H<sub>2</sub>O) katı-sıvı yüzeyinin eğimi zıt yönde olacaktır.

Şekil 3.1'deki  $P$ - $V$ - $T$  yüzeyinde,  $T$  sıcaklığı sabit olmak üzere, artan  $P$  basıncı ile oluşan izotermelerden birini inceleyelim. Bunun için  $P=1$  atm,  $T=293,15$  K'deki gaz  $\text{CO}_2$  e karşılık gelen a noktasından başlayalım. Eğer basınç azaltıldığında, b noktasında sıvı  $\text{CO}_2$  oluşuncaya kadar ab çizgisi boyunca hacim azalır.  $P$  basıncı 65,3 atm ve sıvı ile dengede olan buharın molar hacmi  $V_m=230,4$  cm<sup>3</sup> 'dür. Sıvının hacmi, c noktasında  $V_m=56,5$  cm<sup>3</sup> 'dür. bc çizgisi, birbiriyle dengedeki fazları temsil eden noktaları birleştirdiği için 'birleştirme çizgisi' (tie-line) olarak adlandırılır. 293,15 K'deki izotermimizde basınç, c noktasındaki buhar tamamen sıvıya dönüşünceye kadar 56,3 atm de sabit kalır. bc arasındaki herhangi bir nokta, sıvı ve buharın bulunduğu iki faz bölgesini gösterir. Burada hacim, sıvı ve buharın oransal miktarlarına bağlı olarak b noktasındaki saf buhar ve c noktasındaki saf sıvı arasında herhangi bir değerde olabilir. c noktasında bir basınç artışı görülür ve buda saf sıvı faza uygulanmış olur. Burada saf sıvı fazın düşük bir sıkıştırılabilirliği vardır. İzoterm saf sıvı faz 293,15 K ve 293,15 atm e çok yakın olan d noktasındaki erime noktasına kadar dik bir şekilde yükselir. Bu basınçtaki sıvı ve katı  $\text{CO}_2$  'in yoğunlukları, şekildeki gibi d'den e'ye  $\Delta V_m$  hacim azalmasından hareket edilerek tespit edilebilir. a noktası ile başladığımız izoterm ef çizgisi boyunca katı  $\text{CO}_2$  daha ileri bir sıkıştırma ile devam eder.  $P$ - $T$  izdüşümü bazen 'faz kuralı diyagramı' olarak da adlandırılır.  $V$ - $T$  ve  $V$ - $P$  diyagramlarında ikili fazlı durumlar düzlem alanları ile temsil edilirler.

Eğer bir karışım için diyagram kullanılmış olsaydı, karışımdaki her bir maddenin kritik noktası ve bu noktaların da birleşmesi sonucu bir kritik çizgi oluşacaktı.

### 3.2. Gibbs Faz Kuralı

Birden fazla kritik noktalı eğriler, faz dönüşümleri çalışmalarında önemli yer tutmaktadır. Tek bileşenli sistemler için faz diyagramlarında tek bir kritik nokta bulunur. Bu noktada bulunan iki fazın termodinamik durumları özdeş hale gelir. Buna benzer olarak, bir karışım sistemi için üçlü kritik noktada üç fazın termodinamik durumu özdeş hale gelecektir.

Bir sistemin bileşen sayısı, faz sayısı ve serbestlik derecesi sayısı arasında bir bağıntı yazılabilir ki buna Gibbs faz kuralı denir.

$r$  kadar fazın birbirleriyle temas halinde olduğu bir sistem ele alalım. Sistemdeki bağımsız bileşen sayısı  $n$  olsun. Faz denge şartı, bileşenlerin basıncı, sıcaklığı ve kimyasal potansiyelleri eşit olmasını gerektirir.  $T$  ve  $P$ , fazlarının ortak sıcaklığı ve basıncı olsun. Kimyasal potansiyelleri ifade ederken,  $r$  faz sayısını ve alt indisler de bileşenleri göstermek üzere,

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

şeklinde yazılmalıdır. Bu potansiyeller, ilgilenilen fazdaki farklı bileşenlerin sayısı olan  $n-1$  tane konsantrasyon, basıncın, sıcaklığın ve  $n+1$  bağımsız değişkenin bir fonksiyonudur.

Denklem (3.1) şartı,  $n(r-1)$  denklem takımı formundadır.  $2+r(n-1)$  bilinmeyen sayısı olup, bu denklemler bir çözüme sahipse, denklem sayısı bilinmeyen sayısından büyük olmalıdır. Bu demektir ki

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

dir. Yani,  $n$  adet bağımsız bileşenden oluşan sistemde  $n+2$ 'den fazla faz aynı anda birbirleriyle dengede bulunamazlar. Bu da Gibbs faz kuralı olarak adlandırılır.

Denge durumunu bozmadan keyfi olarak değiştirilebilen değişken sayısına sistemin termodinamik serbestlik derecesi denir. Eğer bunu  $f$  ile gösterirsek faz kuralı,

$$f = n + 2 - r \tag{3.3}$$

şeklinde olacaktır. Gibbs faz kuralının analiz edilmesi, denklem (3.3) ile yüksek dereceden kritik olayların meydana gelmesi için sistemdeki minimum bileşen sayısındaki sınırlama ile bulunabilir [51]. Bu durumda Gibbs faz kuralı,

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

olarak yazılabilir. Burada  $\phi$ , ekstra şartlar sayısıdır. Kritik nokta için,  $n=2$ ,  $r=2$  olup  $\phi=1$ 'dir. Burada  $k$ . dereceden bir kritik nokta için  $\phi=(k-1)$  olup faz kuralı,

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

şeklindedir. Burada,  $f \geq 2$  ve  $r \geq k$  olacağından  $k$ . dereceden minimum bileşen sayısı,

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

olmalıdır. Aynı şekilde üçlü kritik nokta için  $k = 3$ ,  $n \geq 3$  ve dördü kritik nokta için

$$k = 4, n \geq 5$$

olmalıdır.

### 3.3. Genel Olarak Faz Denge Eğrileri

Özdeş parçacıklardan oluşan bir sistem, herhangi iki niceliğin durumu ile tanımlanır, örneğin  $P$  ve  $T$  gibi. Öte yandan, ikili karışıma sahip bir sistemin durumunu tanımlamak için üç nicelik tayin etmek gerekir;  $P$ ,  $T$  ve  $x$  gibi. Karışımın konsantrasyonu ( $x$ ), tek bir madde miktarının her iki madde miktarına oranıdır. Tabiatıyla  $x$ ,  $1 \geq x \geq 0$ 'dir. Bu durumda ikili karışımın durumu, üçlü koordinat sisteminde bir noktaya temsil edilebilir. Bu koordinat eksenleri üç niceliğe karşılık gelmektedir.

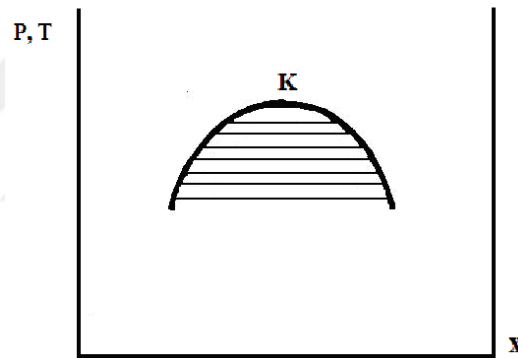
Faz kuralına göre, iki bileşenli bir sistemde en fazla dört faz birarada bulunabilir. Bunun gibi bir sistemin serbestlik derecesi; iki faz olduğu zaman iki, üç faz için bir ve dört faz için serbestlik derecesi yoktur. Bu sebeple dengedeki iki fazlı durumlar, üç boyutlu koordinat sisteminde bir yüzey oluşturan noktalarla gösterilirken, üç fazlı durumlar bir çizgi oluşturan noktalarla ve dört fazlı durumlar ise ayrık noktalarla gösterilir.

Koordinat olarak  $P$ ,  $T$  ve bir bileşenin kimyasal potansiyelini ele alırsak, bir karışım için iki fazın dengesi bir yüzey ile gösterilir. Üç faz olduğu zaman, dengeyi gösteren noktalar (üçlü noktalar), üç fazın her bir çifti için denge yüzeylerinin kesişim eğrileri üzerine uzanacaktır.

Dengedeki bir faz diyagramında, iki fazda konsantrasyonların eşit olduğu noktalar dikkate alındığında iki durum mümkün olabilir [50]:

- (1) Böyle bir noktada diğer tüm özellikleri de eşit duruma gelir. Yani, fazlar özdeşir (kritik nokta).
- (2) Böyle bir noktada iki ayrı faz ortaya çıkar (eşit konsantrasyon noktası).

Bir kritik nokta civarında eşit denge eğrisi Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Bu eğri içinde sıvı ve gaz fazları bir arada bulunur ancak konsantrasyonları farklıdır. Konsantrasyonlar, uygun yatay çizgilerle eğrinin kesişim noktalarıyla tayin edilir ve K noktasında iki faz birleşir. Kritik nokta etrafından dolaşan bir yolla, taralı olmayan bölgedeki iki nokta arasında sürekli bir faz geçişi olabilir.



Şekil 3.2. Kritik nokta yakınında bir denge eğrisi [50].

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi kritik nokta civarında dengede iki faz mevcut olup  $x$  ve keyfi küçük bir miktar kadar farklı  $x + \delta x$  konsantrasyonlarına sahiptir. Böyle fazlar için denge şartı, karışımdaki maddelerden herhangi birinin kimyasal potansiyeli  $\mu$  olmak üzere

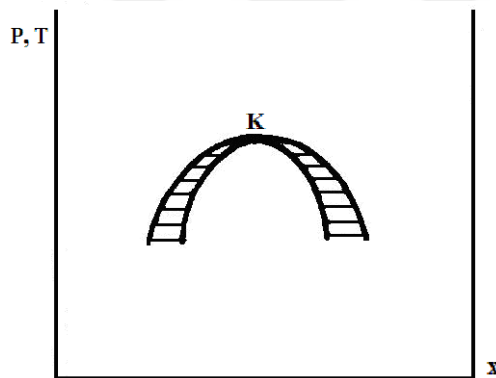
$$\mu(P, T, x) = \mu(P, T; x + \delta x) \quad (3.7)$$

olmalıdır. Bu nedenle kritik noktada,

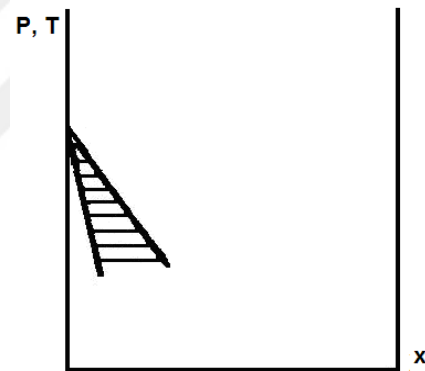
$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{P, T} = 0 \quad (3.8)$$

şartının sağlanması gerektiği görülür.

Bir eşit konsantrasyon noktası yakınında denge eğrileri, Şekil 3.3’de gösterilen forma sahip olmalıdır. K noktasında iki eğri birleşmektedir ki bu iki eğri arasında kalan bölgede iki faza ayrışma meydana gelir. K noktasında, iki fazın konsantrasyonu eşit hale gelse de farklı fazların bulunması durumu devam eder. Kritik noktalar gibi eşit konsantrasyonlu noktalar da denge yüzeyindeki eğri üzerinde uzanırlar. Eşit konsantrasyon noktasına karşılık gelen karışıma azeotropik karışım denir. Şekil 3.4’de alçak konsantrasyonlardaki denge eğrileri görülmektedir.



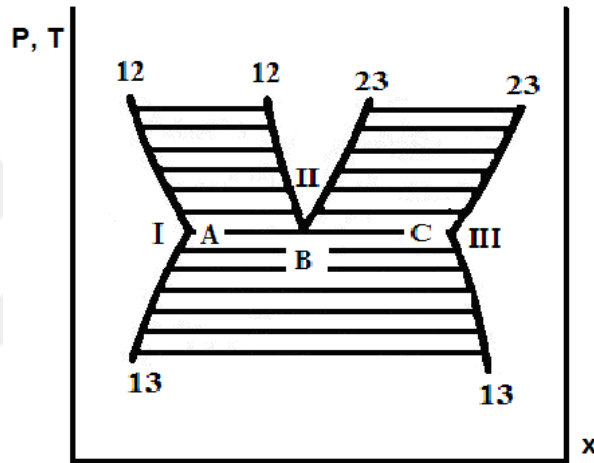
Şekil 3.3. Kritik nokta yakınında bir denge eğrisi [50].



Şekil 3.4. Zayıf çözeltilerde denge eğrisi [50].

Şekil 3.5’deki gibi birbirleriyle temas halinde olan üç fazdan oluşan iki bileşenli bir sistemi dikkate alalım ki A, B, C noktaları bunların konsantrasyonlarını gösterir. Bu üçlü noktada, birinci fazın konsantrasyonunu veren A noktası; birinci ve ikinci faz arasındaki (12) ve birinci-üçüncü faz arasındaki (13) eğrilerinin kesişim noktasıdır. Buna benzer olarak B ve C noktaları; birinci-ikinci ve ikinci-üçüncü fazlar arasındaki (12) ve (23) denge eğrilerinin kesişim noktası (B) ve ikinci-üçüncü fazlar arasındaki (23) ve (13) denge eğrilerinin kesişim noktası (C) dir. A, B, C noktaları, denge yüzeyi üzerindeki üç çizginin  $T=\text{sabit}$  veya  $P=\text{sabit}$  düzlemiyle kesişim noktalarıdır. B noktasında bulunan çizgi üçlü nokta çizgisi veya üç faz çizgisi olarak adlandırılır. Bu

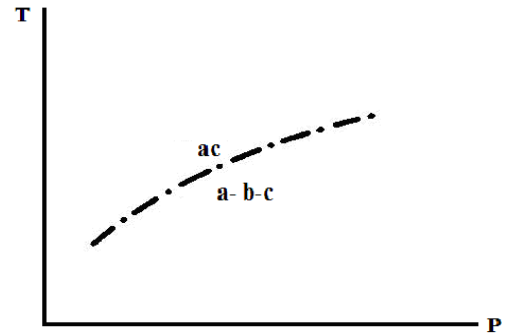
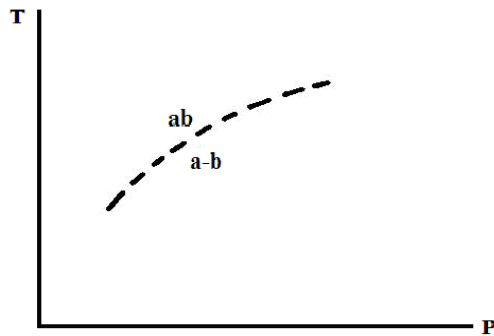
üçlü noktada, birinci fazın konsantrasyonunu veren A noktası; birinci ve ikinci faz arasındaki (12) ve birinci-üçüncü faz arasındaki (13) eğrilerinin kesişim noktasıdır. Buna benzer olarak B ve C noktaları; birinci-ikinci ve ikinci-üçüncü fazlar arasındaki (12) ve (23) denge eğrilerinin kesişim noktası (B) ve ikinci-üçüncü fazlar arasındaki (23) ve (13) denge eğrilerinin kesişim noktası (C) dir. A, B, C noktaları, denge yüzeyi üzerindeki üç çizginin  $T$ =sabit veya  $P$ =sabit düzlemiyle kesişim noktalarıdır. B noktasında bulunan çizgi üçlü nokta çizgisi veya üç faz çizgisi olarak adlandırılır [50].



Şekil 3.5. Birbirleriyle temas halinde olan üç fazdan oluşan iki bileşenli bir sistemin denge eğrisi [50].

Şekil 3.5' de gösterilen I, II ve III bölgeleri, birinci, ikinci ve üçüncü fazların ayrışma durumlarını gösterir. A, B, C çizgisi altındaki iki tane 13 eğrisi arasındaki bölge, birinci ve üçüncü fazlara ayrışma bölgesini gösterir. A, B, C çizgisi yukarısında kalan iki tane 12 eğrisi arasındaki bölge, birinci fazlara ayrışma bölgesini, iki tane 23 eğrisi arasındaki bölge ikinci fazlara ayrışmayı gösterir. II bölgesi, tamamen ABC'nin yukarısında ya da tamamen ABC'nin altında uzanmalıdır. 12, 13 ve 23 eğrileri genelde A, B ve C noktalarında düzgün olarak birleşmezler ve belli açılar altında kesişirler. Eğer, denge yüzeyindeki çizgilerden (kritik çizgi, eşit konsantrasyon çizgisi, üç faz çizgisi ve saf madde çizgisi) herhangi birinin P-T düzlemine izdüşümü alınırsa izdüşüm düzlemi iki parçaya böler. Bir kritik çizgi için, parçalardan birinin üzerine düşürülen noktalar, iki

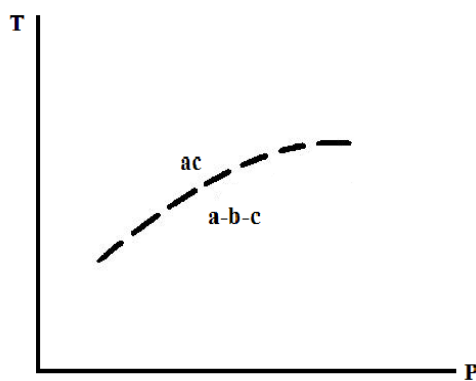
farklı faza ve bu fazlara ayrılmayı gösterirken,  $P-T$  düzleminin diğer parçası, homojen durumları temsil eden noktaların izdüşümünü gösterir [50].



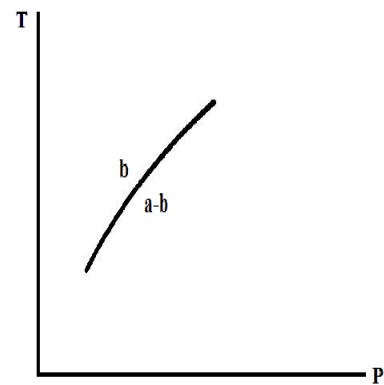
Şekil 3.6. Bir kritik çizginin izdüşümü [50]. Şekil 3.7. Üç faz çizgisinin izdüşümü [50].

Şekil 3.6'daki kesikli çizgiler, bir kritik çizginin  $P-T$  düzlemindeki izdüşümünü gösterir. a-b sembolü, düzlemin bu kısmında iki fazın olduğunu ve bu iki fazın mevcut dengedeki durumlarını gösterir. a ve b harfleri iki fazı ifade ederken, ab sembolü, tek fazı gösterir [50].

Benzer olarak, Şekil 3.7'de görüldüğü gibi, üç faz çizgisi (üçlü nokta çizgisi) de  $P-T$  düzlemini iki parçaya böler. a-b-c sembolü, bu bölgenin a, b ve c fazlarının durumlarını gösterirken, a ve b veya b ve c fazlarına ayrıışmanın olduğu durumları gösteren noktaların izdüşümleri olduğunu ifade eder [50].



Şekil 3.8. Eşit konsantrasyon çizgisinin izdüşümü [50].



Şekil 3.9. Saf madde çizgisinin izdüşümü [50].

Şekil 3.8, eşit konsantrasyon çizgisinin izdüşümünü; Şekil 3.9 ise saf madde yani;  $x=0$  ve  $x=1$  durumu için bir faz denge çizgisini gösterir. Şekil 3.9’ daki b harfi, düzlemin bu kısmının sadece b fazının durumlarını bulunduran noktaların izdüşümünden oluştuğunu ifade eder. a-b ve a-b-c sembollerindeki harflerin dizilişinden; b harfinin göstermiş olduğu fazın konsantrasyonunun a’ nınkinden daha büyük olduğu ve c’nin ise b’ nin konsantrasyonundan daha büyük olduğu anlaşılmalıdır [50].

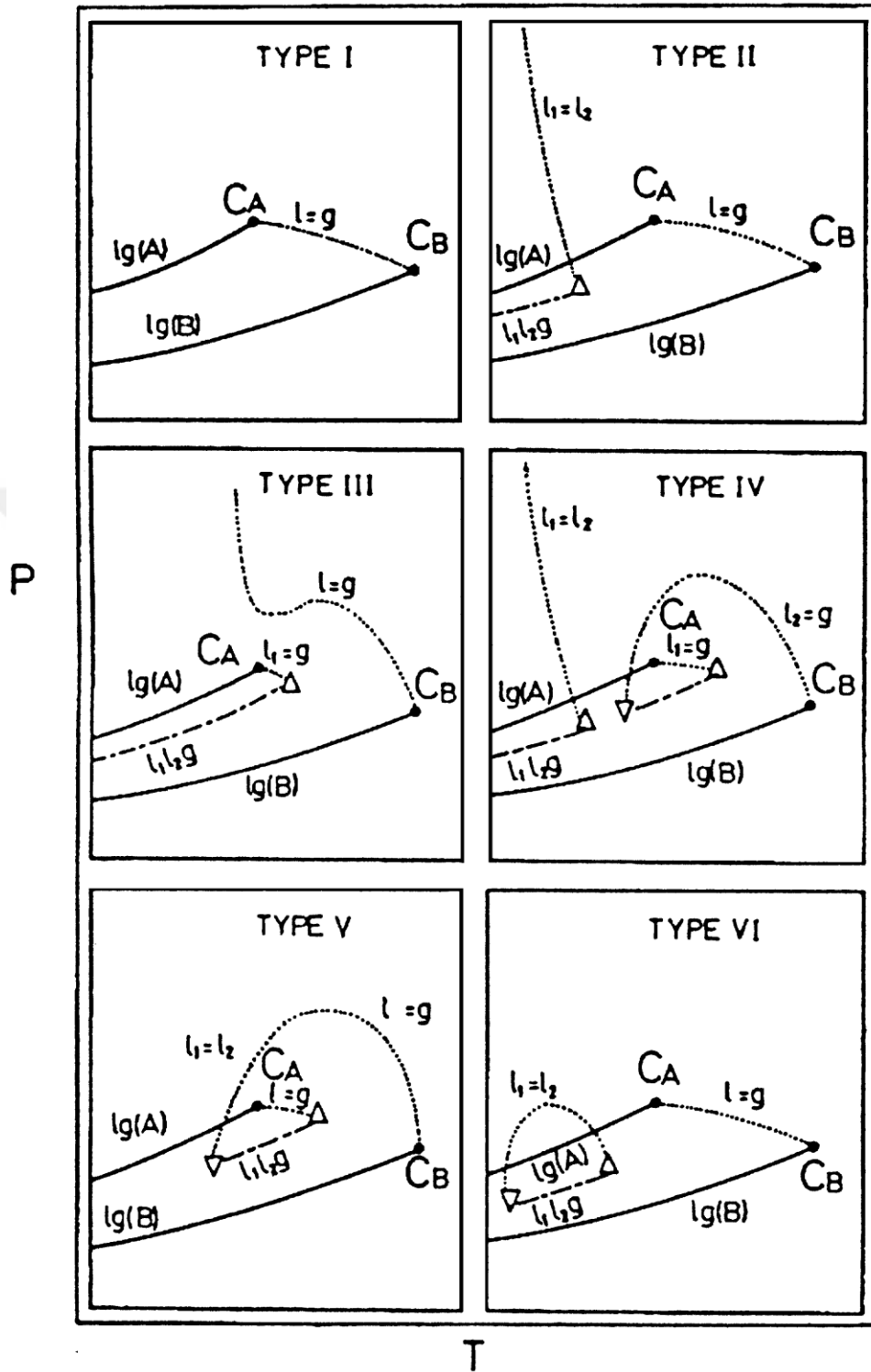
### 3.4. İkili Gaz-Sıvı Karışımlarının Global Faz Diyagramlarının Sınıflandırılması

İkili gaz-sıvı sistemlerinin faz diyagramlarının sınıflandırılması hakkında bir standartlık olmasa da [9] van Konynenburg ve Scott [1, 2] bu hususta yaptıkları çalışma literatürde yaygın olarak kullanılmaktadır. van Konynenburg ve Scott, yaptıkları sınıflandırmada, van der Waals durum denklemini ikili gaz-sıvı karışımlara uygulamışlar ve katı faz dengelerini hesaba katmamışlardır. Şekil 3.10 van Konynenburg ve Scott’un ikili faz diyagramları hakkındaki sınıflandırmayı göstermektedir [52].

İki bileşenli bir sistemin kritik çizgisi, saf çözücünün  $T$  kritik sıcaklığı ve  $P$  kritik basıncından başlayıp saf çözünmüşün  $P$  basıncında  $T$  sıcaklığında son bulunur. Faz diyagramlarındaki bu noktalar, birbiriyle doğrudan doğruya bağlandıkları gibi bir üç faz çizgisi aracılığıyla da bağlanabilirler. van Konynenburg ve Scott [1, 2], faz diyagramlarında üç faz çizgisinin bulunup bulunmamasına ve eğer bulunuyorsa bunların kritik çizgilere bağlanma biçimlerine sınıflandırma yapmışlardır.

Tip I faz diyagram davranışında, karışımda sadece gaz-sıvı ayrışması meydana gelir. Tip II’ den Tip VI’ ya kadar faz davranışlarında, bazı bölgelerinde sıvı-sıvı karışması meydana gelir. Tip II ve Tip VI karışımlarında sıvı-gaz ve sıvı-sıvı kritik çizgileri oldukça belirgindir. Tip III, Tip IV ve Tip V karışımlarında kritik çizgi iki ya da daha çok kola ayrılır, bu kolların sıvı-gaz veya sıvı-sıvı olduğu artık açıkça tanımlanamaz.

Şimdi, her bir faz davranış tipi, bir veya birkaç karışım çifti örnek verilerek ele alınacaktır. Kullanılan bütün şekillerde kesikli çizgi kritik çizgiyi, nokta-tire çizgi üç faz çizgisini, tire-tire çizgisi azeotropu gösterir.

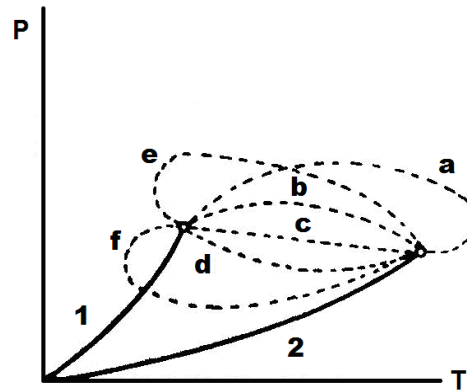


Şekil 3.10. van Konynenburg ve Scott [1,2] sınıflandırmasına göre ikili akışkan faz davranışlarının altı ana tipi.  $C_A$ , bileşen A'nın  $C_B$ , ise bileşen B'nin kritik noktasıdır [52].

### 3.4.1. Tip I Faz Davranışı

Bu davranış, herhangi sıvı-sıvı karışımı olmaksızın sürekli bir sıvı-gaz kritik çizgisine sahiptir. Bileşenlerin kritik özellikleri karşılaştırıldığında kimyasal olarak benzer olan iki maddenin karışımından oluşan ikili sistemlerde Tip I faz davranışı görülür [53]. Bu tip karışımlara etan+2-metilpropan [54] ve benzen+sikloheksan [55, 56] karışım çiftleri örnek verilebilir.

Şekil 3.11' de muhtelif biçimde sürekli kritik çizgileri göstermektedir. Bu diyagramda saf buhar basıncı sürekli kalın çizgiyle, kritik çizgiler ise, kesikli çizgilerle ve saf bileşenlerin kritik noktaları ise içi boş yuvarlaklar ile gösterilmiştir. Şekil 3.11'de görülen a biçiminde kritik çizgiye sahip olan karışımlara seyrek rastlanır. Bu durumda, karışımı oluşturan bileşenlerin her ikisinin kritik sıcaklıklarından daha yüksek olan sıcaklıklarda kısmî karıştırılmazlık vardır, üçüncü tür gaz-gaz karıştırılmazlığı örnek olarak verilebilir [53]. İkili karışımlardan sikloheptan+tetraetilsilan [57] bu tip bir davranış sergiler.  $P-T$  ve  $T-x$  düzlemlerinde maksimumluk gösteren ve yukarıya doğru dışbükey

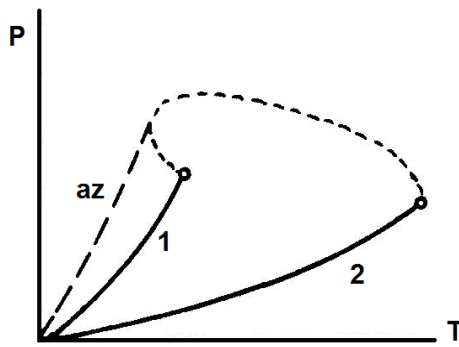


Şekil 3.11. Tip I karışımları için sürekli kritik çizginin altı muhtemel durumu [53].

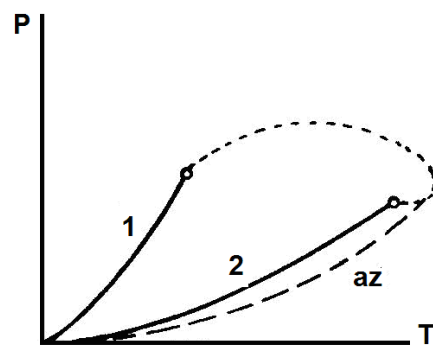
olan b şeklinde kritik çizgiye sahip olan karışımlara Tip I sisteminde yaygın olarak karşılaşılr, ve karışımı oluşturan bileşenlerin kritik sıcaklıkları veya hacimleri arasında farklılıklar vardır. Buna örnek olarak, propan+n-oktan [58] verilebilir.  $P-T$  ve  $T-x$

düzlemlerinde hemen hemen lineer olan c kritik çizgisi ise bileşenlerin kritik özelliklerinin çok benzer olan karışımlardan kaynaklanır [53]. Örnek olarak, n-dekan+benzen [59] verilebilir. Tip I karışımında, aşağıya doğru konkav olan d kritik çizgisinde ise sık sık bir basınç minimum sergiler. Örnek olarak, propan+hidrojen sulphide [60] örnek olarak verilebilir. e kritik çizgisi,  $P-T$  izdüşümünde sıcaklık bir minimuma doğru genişler ve yukarı doğru uzanan maksimum basınç azeotropisi daima kritik çizgi ile birleşir. Örnek olarak, aseton+n-pentan [61] verilebilir. f eğrisi ise, yukarı doğru konkavdır ve bir sıcaklık minimumuna sahiptir. Örnek olarak, n-alkanol ve n-alkan [62] verilebilir.

van Konynenburg ve Scott [1, 2] hesaplamalarında, ikili karışım eğer eşit büyüklükteki moleküllerden oluşuyorsa sürekli gaz-sıvı kritik çizgisinin, maksimum-basınç azeotropisi sergilediğini göstermişlerdir. Bu durumda, düşük sıcaklıklarda daima bir sıvı-sıvı kritik çizgisi vardır ki bu davranış Tip II'ye aittir. Şekil 3.12'de görüldüğü gibi azeotropik çizgi, gaz-sıvı kritik çizgisinin  $P-T$  izdüşümüne teğettir ve kritik çizginin sıcaklık minimumunda azeotropik kritik çizgi ile birleşmez [53]. Bu tarzdaki azeotropi genellikle, 'pozitif', 'maksimum-basınç' veya 'minimum-kaynama' azeotropisi olarak adlandırılır.



Şekil 3.12. Maksimum basınç azeotropili Tip II faz davranışı [53].

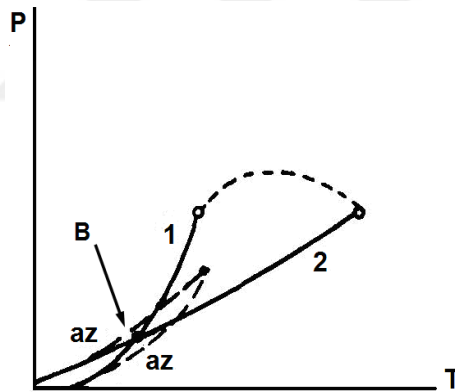


Şekil 3.13. Minimum basınç azeotropili Tip I faz davranışı [53].

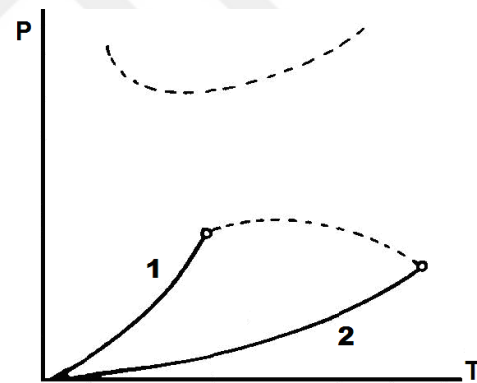
Şekil 3.13'de, 'negatif', 'minimum-basınç' veya 'maksimum-kaynama' azeotropisi görülmektedir, kritik çizgi kritik sıcaklıkta bir maksimumluk göstermektedir. Örnek

verecek olursak, dimetileter+SO<sub>2</sub> ikili sistemi minimum basınç azeotropisi gösterir [63]. Hemen hemen bütün sistemler minimum basınç azeotropisi sergilerler ve farklı moleküller arası etkileşme gaz-sıvı kritik bölgesine karşılık gelen sıcaklıklarda kaybolurlar [53].

Saf bileşenlerin gaz basınç eğrileri, bazen  $P$ - $T$  düzleminde kesişirler ki bu kesişim noktasına Bancroft noktası denir. Bancroft noktalı ikili karışımlar daima maksimum-basınç azeotropisi gösterirler. Bancroft noktası bulunduran sistemler çift azeotropi gibi özel bir azeotropi biçimi gösterebilirler. Çift azeotropi gösteren ikili sistemlere benzen+hexaflourbenzen [64-66] örnek olarak verilebilir, her iki azeotropik eğri bir azeotropik uç noktada son bulur. Şekil 3.14, Bancroft noktası bulunduran faz diyagramını göstermektedir.



Şekil 3.14. Bancroft noktası bulunduran Tip I karışımı [53].

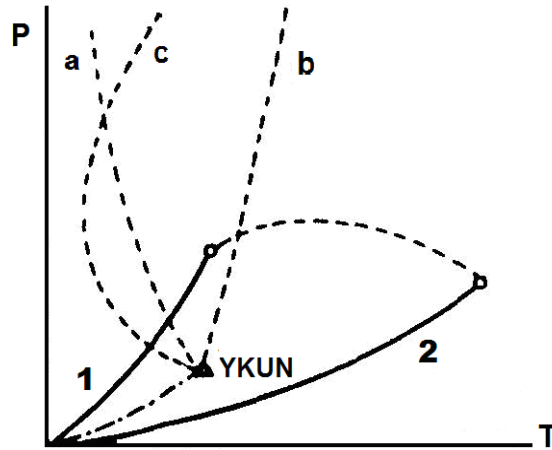


Şekil 3.15. Yüksek basınç karıştırılmazlığı içeren Tip II faz davranışı [53].

Şekil 3.15 ise, yüksek basınç karıştırılmazlığı içeren Tip II faz davranışını göstermektedir. Her iki bileşen, alçak basınçlarda sıvı ve gaz fazlarda tamamen karışabilir. Örnek olarak, su+3-methylpyridine [67] karışımı verilebilir. Yüksek basınçlarda sıvı-sıvı faz ayrışması meydana gelir. Bu olay, 'yüksek-basınç karıştırılmazlığı' olarak adlandırılır [53].

### 3.4.2. Tip II Faz Davranışı

Tip II karışımlarında da Tip I karışımlarında olduğu gibi, sürekli bir gaz-sıvı kritik çizgisi vardır. Ayrıca,  $P$ - $T$  izdüşümünde gaz-basınç eğrileri arasında bir Yüksek Kritik Uç Noktada (YKUN)  $S_1S_2G$  üç faz çizgisi bulunmaktadır. YKUN'dan ikinci bir sıvı-sıvı kritik çizgisi doğar ve yüksek basınçlara doğru gider. Sıvı-sıvı kritik çizgisi YKUN'nın basıncında da alçak basınçlara doğru gidebilir. Sıvı-sıvı kritik çizgisi, Şekil 3.16'da gösterildiği gibi  $P$ - $T$  düzleminde genellikle üç şekilde bulunabilir. Nokta-tire çizgisi,  $S_1S_2G$  üç faz çizgisini göstermektedir.



Şekil-3.16. Tip II karışımlarında kritik çizgilerin muhtemel biçimleri [53].

Tip II davranışında rastlanan ve Şekil 3.16'da gösterilen üç mümkün sıvı-sıvı kritik çizgisinin durumu şöyledir:

a: sıvı-sıvı kritik çizgisi  $P$ - $T$  izdüşümünde negatif eğime sahiptir, yani

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

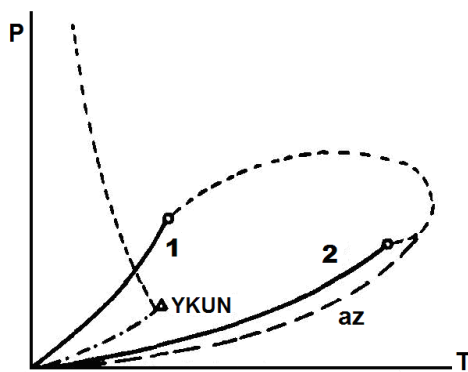
b: sıvı-sıvı kritik çizgisi  $P$ - $T$  izdüşümünde pozitif eğime sahiptir, yani

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

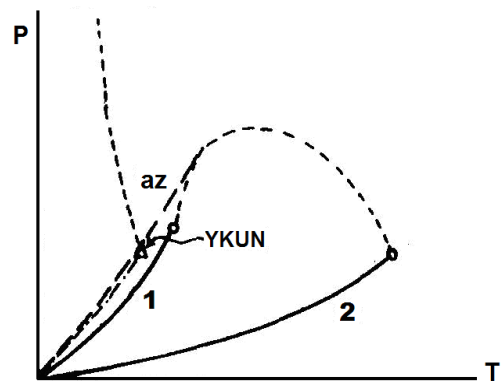
c: kritik çizgi YKUN'da bir negatif eğime sahiptir ve bir sıcaklık minimumunda yüksek basınçlarda pozitif eğimli bir sıvı-sıvı kritik çizgisine dönüşür.

Tip II sistemlerinde maksimum veya minimum-basınç azeotropisi görülebilir. Minimum-basınç azeotropili Tip II faz davranışı, eşit büyüklükteki moleküller için van der Waals durum denkleminde hesaplanamamıştır. Örnek olarak  $\text{CO}_2$ +n-oktan [68] verilebilir. Su+fenol [69] sisteminde sıvı-sıvı karıştırılabilirliği kadar pozitif azeotropi oluşur. Sıvı-sıvı karıştırılabilirliğine ve minimum-basınç azeotropi oluşumuna son derece seyrek rastlanır. Alçak basınçlarda bu davranışın oluşumu, belirli bir oranda yani ayrışmanın meydana geldiği oranlarda, farklı moleküllerin birbirlerini zayıf olarak çektiği görülür. Diğer taraftan, farklı moleküller arasında kuvvetli çekim kuvvetlerinin bulunduğunu ifade eden negatif azeotropi biçimi bu oranın dışındadır. Rowlinson ve Swinton [3]'ün asetik asit+triethylamin sisteminin bu tür faz davranışı gösterdiğine dair kuvvetli bulguları vardır. Bu tip faz davranışı şematik olarak Şekil 3.17'de gösterildiği gibidir.

Eğer üç faz çizgisi, daha çabuk buharlaşabilen bileşenin gaz basıncı eğrisinin üzerinde ise, bir heterojen azeotrop veya heteroazeotrop (HA) oluşur. Tip II-HA faz, şekil 3.18'de görülmektedir. Tip II-HA, Tip II faz davranışının en yaygın biçimi olup, benzer buhar basıncı iki sıvı kısmen karıştırılabildiği takdirde meydana gelir [53]. Bu davranış tipi, metanol+n-hekzan ve metanol+n-heptan [62, 69] karışımlarında gözlenmektedir .



Şekil 3.17. Maksimum basınç azeotropisine sahip Tip II faz davranışı sergileyen ikili karışım [53].



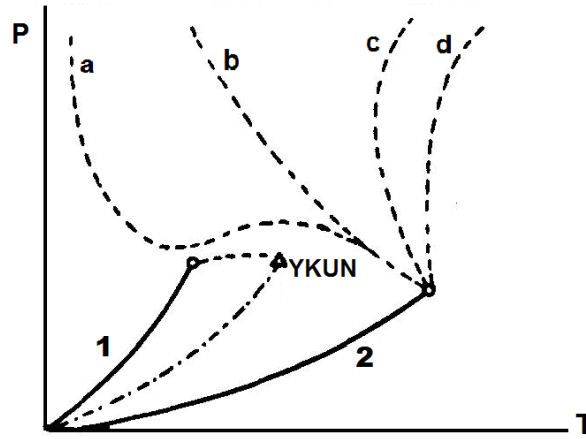
Şekil 3.18. Tip II-HA faz davranışı gösteren ikili karışım [53].

### 3.4.3. Tip III Faz Davranışı

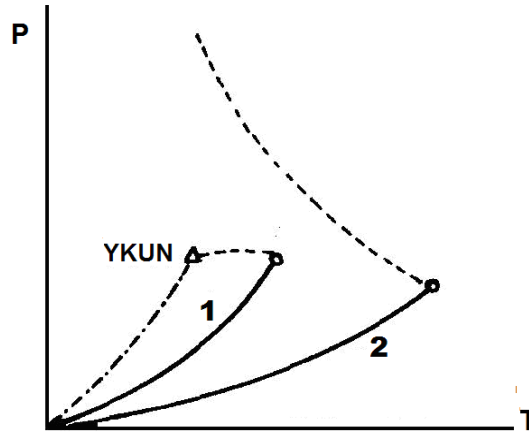
Bu tip davranış sergileyen karışımlarının iki bağımsız kritik çizgisi vardır. Bunlardan birisi, daha yüksek kritik sıcaklığa sahip bileşenin kritik noktasında başlar ve sonsuz basınca doğru gider. Diğer kritik çizgi ise, daha düşük kritik sıcaklıklı bileşenin kritik noktasından başlar ve bir YKUN'daki  $S_1S_2G$  üç faz çizgisi ile buluşur. Tip III'ün dört muhtemel türü, Şekil 3.19'daki  $P-T$  izdüşümlerinde görülmektedir [53].

Örnek olarak, bir basınç minimumuna ve bir basınç maksimumuna sahip olan sonra da sonsuz basınca doğru giden etan+metanol [70] sistemi, Tip III davranışına örnek olarak verilebilir. Bu durum Şekil 3.19'da a çizgisiyle gösterilen durumu göstermektedir ve bu faz davranışı Tip III<sub>m</sub> olarak adlandırılır, buradaki m indisi basınç minimumunu göstermektedir. Etan+nitrometan [71] karışımı ise, b çizgisine karşılık gelir. Şekil 3.19'daki c ve d çizgileri, gaz-gaz karıştırılamazlığının farklı türlerini göstermektedir. Birinci tür gaz-gaz karıştırılamazlığında kritik çizgi, daha yüksek kritik sıcaklığa sahip bileşenin kritik noktasından başlayıp diğer bileşenin artan mol-kesrinde daha yüksek basınç ve sıcaklıklara gider ki bu Şekil 3.19'daki d çizgisidir. Örnek olarak, He+Xe [72] verilebilir. İkinci tür gaz-gaz karıştırılamazlığında kritik çizgi, daha yüksek kritik sıcaklıklı bileşenin kritik noktasında başlayıp, yüksek basınçlara doğru gider, diğer bileşenin artan mol-kesrinde bir sıcaklık minimumundan geçerek yüksek basınçlara doğru gider [53]. Bu durum Şekil 3.19'daki c çizgisine karşılık gelir. Örnek olarak Ar, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> verilebilir. Bu ikili sistemler, Schouten ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır [16, 73].

Daha çabuk buharlaşabilen bileşenin gaz basınç eğrisinin yukarısında bir yerlerde yer alan  $S_1S_2G$  üç-faz çizgisinin bulunduğu ikili karışımlar da mevcuttur. Tip III-H olarak da adlandırılan bu davranış tipine heteroazeotropi denilmektedir ve Şekil 3.20'de görüldüğü gibidir. Buna örnek olarak, H<sub>2</sub>O+ en düşük n-alkandan n-C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>' ye kadar olan karışımlar verilebilir [74].



Şekil 3.19. Tip III karışımlarının dört mümkün durumu [53].

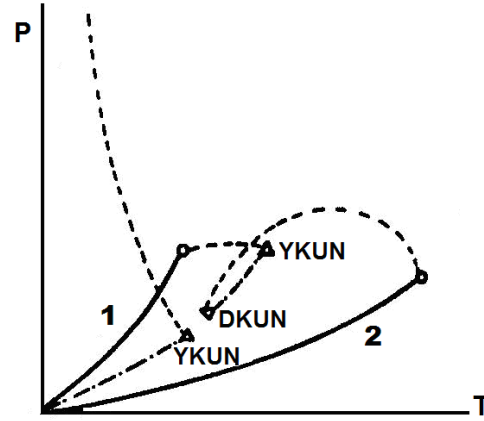


Şekil 3.20. Heteroazeotrop davranışı gösteren Tip III faz davranışı [53].

#### 3.4.4. Tip IV Faz Davranışı

Tip IV faz davranışı, Şekil 3.21’de görüldüğü gibi üç bağımsız kritik çizgi ihtiva eder. Bunlardan birincisi, sıvı-sıvı kritik çizgisidir ki bir  $S_1S_2G$  üç faz çizgisinin YKUN’da başlar ve hızlıca sonsuz basınçlara doğru gider. İkinci bir kritik çizgi, daha düşük kritik sıcaklıklı bileşenin kritik noktasında başlayıp ikinci bir  $S_1S_2G$  üç faz çizgisinin YKUN’da biter. Üçüncü kritik çizgi, daha yüksek kritik sıcaklıklı bileşenin kritik noktasından başlar ve ikinci bir  $S_1S_2G$  üç faz çizgisinin Düşük Kritik Uç Nokta (DKUN)’ da biter. Daha yüksek kritik sıcaklıklı saf bileşenin kritik noktası yakınında

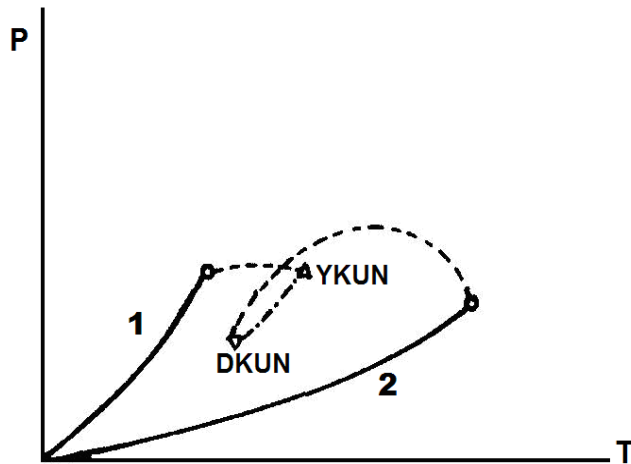
kritik çizgi, sıvı-sıvı karakterlerine sahip olup Tip IV faz davranışının metan+1-hekzan [76] ve  $\text{CO}_2$ +n-tridekan [77] ikili sistemlerinde meydana geldiği bilinmektedir [53].



Şekil 3.21. Tip IV faz davranışı [53].

### 3.4.5. Tip V Faz Davranışı

Bu davranış tipi, Şekil 3.22’de görüldüğü gibi iki bağımsız kritik çizgi bulundurmakla beraber, Tip V karışımlarına uyduğu bilinen karışımların da bağımsız sıvı-sıvı kritik çizgisi, katı fazın ortaya çıkması ile gölgelenebilir. Çok büyük farklı n-alkanların karışımları Tip V faz davranışı sergiler [53].

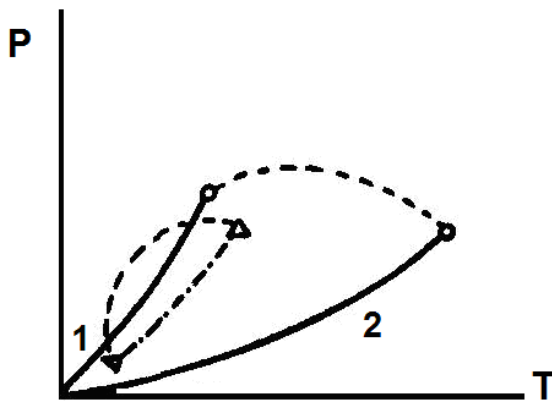


Şekil 3.22. Tip V faz davranışı [53].

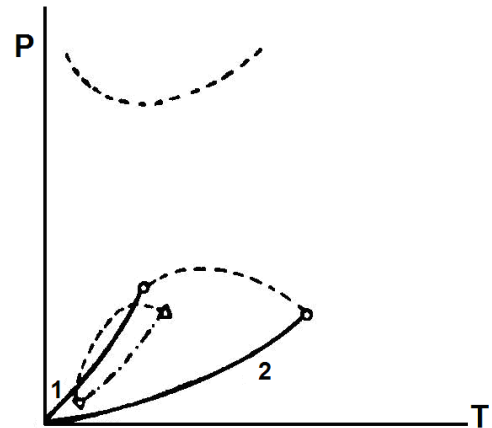
### 3.4.6. Tip VI Faz Davranışı

Bu tip faz davranışı sergileyen ikili karışımlar, saf bileşenlerin kritik noktalarını birleştiren sürekli bir sıvı-gaz kritik çizgisine sahiptir. Ayrıca, bir  $S_1S_2G$  üç faz çizgisinin DKUN' da başlayıp aynı üç faz çizgisinin YKUN' da son bulan kapalı bir sıvı-sıvı kritik çizgileri vardır. Sıvı-sıvı kritik çizgisi,  $P-T$  izdüşümünde, hem DKUN hem de YKUN altında açılabilir. Kritik çizginin her bir yarı-kararlı kısmı, yerel kararsızlığın başladığı noktada son bulur. Kritik çizginin yarı-kararlı ve kararlı kısımları, kararlı kısmıyla birlikte kapalı kritik çizgi şeklindedir. Tip VI faz davranışı şematik olarak Şekil 3.23(a)' da görüldüğü gibidir [53].

Şekil 3.23(a)'da görülen sıvı-sıvı kritik çizgisindeki maksimum 'hiperkritik nokta' olarak adlandırılır. Tip VI faz davranışı Hidrojen-bağları gibi kuvvetli moleküller arası bağların meydana geldiği karışımlarda görülür. Örnek olarak,  $H_2O+2$ -butoksietanol [53] verilebilir. Alçak-basınç karıştırılamazlığına ek olarak, Şekil 3.23(b)' de görüldüğü gibi oldukça ayrı bir kritik çizgi ortaya çıkar. Bu faz davranışı tipi ağır su+2-metilpridin [53] ikili sisteminde görülür.

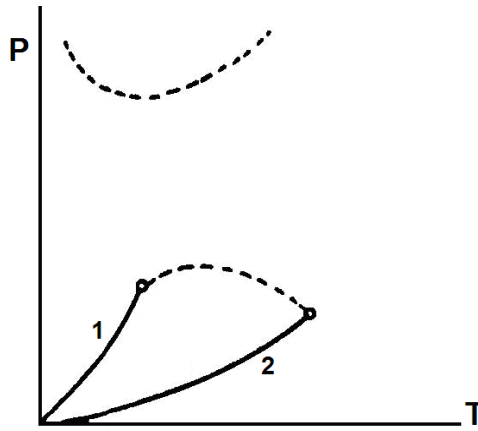


Şekil 3.23(a). Tip VI faz davranışı [53].

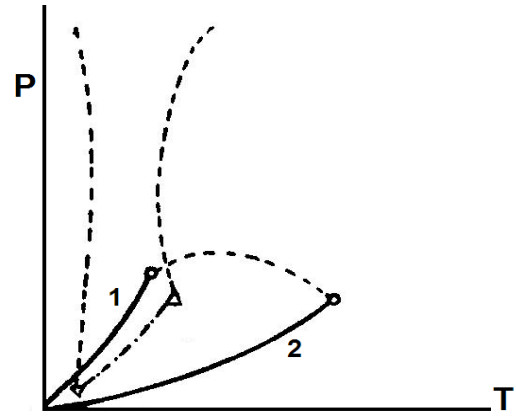


Şekil 3.23(b). Tip VI faz davranışının dört olası durumundan biri [53].

Şekil 3.23(c) diyagramı, yüksek karıştırılamazlık bölgesinde Tip I faz davranışını çağrıştırmaktadır. Eğer, yüksek-basınç kritik çizgisi alçak-basınç kritik çizgisi üzerine etki ederse  $P-T-x$  uzayında bir 'karıştırılamazlık tüpü' ortaya çıkar. Su+3-metilpridin [67] ikili karışımı, Şekil 3.23(d)' de görülen faz davranışında bulunabilir [53].



Şekil-3.23(c). Tip I faz davranışının özel bir hali olarak düşünülebilir [53].



Şekil-3.23(d). Tip VI faz davranışının dört olası durumundan biri [53].

Buraya kadar, Scott ve van Konyenburg'un 6 ana faz diyagramı ve bazı alt sınıfları örneklerle anlatıldı. Şekil 3.23 (a)-(d)'de yine küçük üçgenlerden  $\Delta$  gösterimi Yüksek Kritik Uç Noktayı,  $\nabla$  gösterimi ise Düşük Kritik Uç Noktayı göstermektedir.

### 3.5. Faz Diyagramlarında Özel Noktalar ve Faz Geçiş Durumları

Faz geçişlerine sadece etkileşmeler ve farklı moleküller arasındaki büyüklük farkı etki etmeyip her ikisinin bir birleşimi etki eder. Bu sebeple, baskın gelen faktör faz davranışında belirli geçişlere neden olur [53].

İkili gaz-sıvı karışımların kritik faz davranışları tartışmalarında kolaylık sağlamak için değişik faz davranışı tipleri bir harita üzerinde belirtilebilir. van Konyenburg ve Scott [1, 2] bu doğrultuda inceleme yapanlardan ilk isimler olmuştur ve bu haritayı 'master diyagramı' olarak adlandırmışlar, daha sonraları ise 'global faz diyagramı' terimi de kullanılmıştır [4].

van der Waals durum denklemini kullanarak kritik çizgileri inceleyen ve faz davranışlarını sınıflandıran van Konyenburg ve Scott [1, 2]'un kullandığı  $\xi$  ve  $\Lambda$  boyutsuz parametrelerini, bu tezde kullanılan  $w_1$ , bileşen 1 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametresi;  $w_2$ , bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi

parametresi ve  $w_{12}$ , bileşen 1 ve bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametresi olmak üzere

$$\xi = \frac{w_2 - w_1}{w_2 + w_1}$$

ve

$$A = \frac{w_1 + w_2 + 2w_{12}}{w_1 + w_2}$$

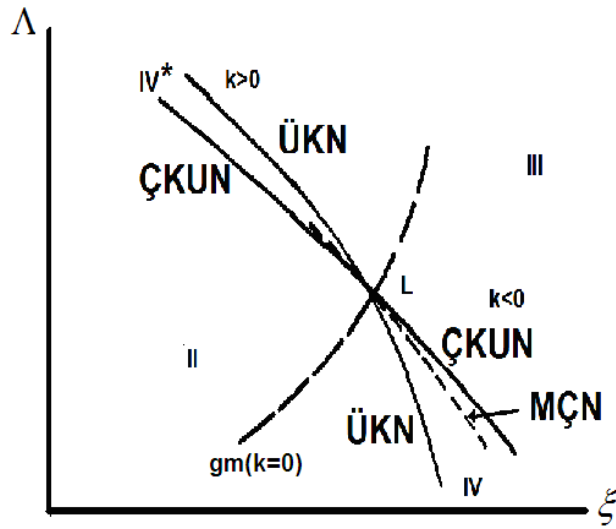
şeklinde yazabiliriz. van Konynenburg ve Scott'un master diyagramında yer alan ve önemli faz geçiş mekanizmasının yer aldığı nokta civarındaki bölgeler, şematik olarak ve büyütülmüş olarak Şekil 3.24'de görülmektedir. Şekil 3.24.'deki enerji parametreleri uzayında, L ile gösterilen nokta ve civarında, van der Waals denklemini kullanarak ikili karışımlar için kritik çizgileri inceleyen Meijer [8] bu noktayı van Laar noktası olarak adlandırmıştır ve bu noktayı veren enerji parametreleri ilk olarak van Laar tarafından hesaplanmıştır [53, 78].

Burada şunu da belirtmekte fayda vardır ki Şekil 3.24.'de IV\* bölgesi, IV bölgesinden oldukça dardır ve bu tip davranışı gözlemlemek oldukça zordur. ÇKUN, çift kritik uç noktayı; MÇN, matematiksel çift noktayı; ÜKN, üçlü kritik noktayı gösterir. Şekil 3.24'de  $g_m$ ,  $w_{12} = 2(1-k)\sqrt{w_1 w_2}$  şeklinde geometrik ortalamayı göstermektedir.  $k$  düzeltme faktörüdür ve  $k=0$  kesikli çizgisi geometrik ortalama şartını gösterir.

### 3.5.1. Üçlü Kritik Nokta

Kritik nokta, bir aradaki iki fazın özdeş hale geldiği termodinamik durumdur. Benzer şekilde, bir üçlü kritik nokta (ÜKN) da üç fazın özdeş hale geldiği durumdur.

Eğer, bir sistemin serbest enerjisini tanımlayabiliyorsak, serbest enerjinin türevini alarak,



Şekil 3.24. Scott ve van Konynenburg'ün II, III, IV ve IV\* sınıflarına karşılık gelen parametre uzayı bölgeleri.  $k=0$  kesikli çizgisi geometrik ortalama şartını gösterir [8].

$$f(x_1, x_2, T; w_1, w_2, w_{12}) = 0 \quad (3.9)$$

şeklinde konsantrasyonların bir fonksiyonu olarak sıcaklık (spinodal sıcaklık) elde edilebilir. Bir sonraki türev,

$$\chi = \chi(x_1, x_2; w_1, w_2, w_{12}) \quad (3.10)$$

şeklinde bize kritik çizgiyi verir.

Üçlü kritik noktayı ise şu iki şartla bulabiliriz: Birincisi kritik çizginin,

$$\Sigma = \frac{\partial \chi}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \chi}{\partial x_2} \alpha_1 = 0 \quad (3.11)$$

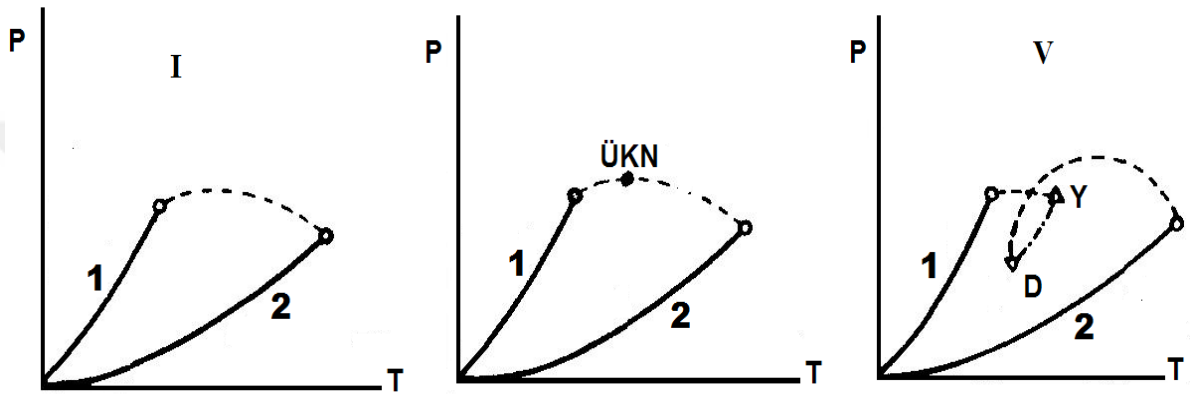
ile verilen yarı kararlılığın kararsızlığa dönüştüğü bir noktaya sahip olması şarttır [9-11, 78]. İkincisi ise,

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \Sigma}{\partial x_2} \alpha_1 = 0 \quad (3.12)$$

ile, bu yarı kararlı ve kararsız kritik çizginin birleşmesi şartıdır. Denklem (3.11) ve (3.12)'da kullanılan  $\alpha_1$  ve  $\alpha_2$  terimleri,

$$\alpha_1 = \alpha_1(x_1, T) \quad \text{ve} \quad \alpha_2 = \alpha_2(x_2, T)$$

şeklindeirler. Tip I ve Tip V faz davranışları arasında bir geçiş durumu olarak üçlü kritik geçiş hali şematik olarak Şekil 3.25' de olduğu gibidir [53].



Şekil 3.25.  $P$ - $T$  düzleminde üçlü kritik nokta [53].

Şekil 3.25' de görülen 1 ve 2 işaretli koyu çizgiler buhar basıncı eğileridir. İçi boş yuvarlaklar, saf bileşenlerin kritik noktalarını, içi dolu yuvarlaklar da üçlü kritik noktayı (ÜKN) göstermektedir. Kesikli çizgi kritik çizgiyi, nokta-tire çizgi  $S_1S_2G$  üç faz çizgisini göstermektedir. Bu şekillerde yine, küçük üçgenlerden  $\Delta$  gösterimi Yüksek Kritik Uç Noktayı,  $\nabla$  gösterimi ise Düşük Kritik Uç Noktayı göstermektedir.

Tip I faz davranışının gaz-sıvı kritik çizgisi üçlü kritik noktada kesilir; kritik uç noktalar arasında bir  $S_1S_2G$  üç faz geçişi ortaya çıkar. Eğer Tip V faz davranışından başlarsak, üç- faz çizgisinin DKUN'sı ile birleştiği yerde üçlü kritik nokta görülür [53].

### 3.5.2. Çift Kritik Uç Nokta

Kritik çizginin kendi üzerinde bir geçiş noktasına sahipse bir çift uç noktaya sahip olduğu söylenir. Şekil 3.25'de görüldüğü gibi, kritik çizginin eğimi çift kritik uç noktasında  $S_1S_2G$  üç faz çizgisinin eğimine eşittir. Bu şarttan hareket edilerek çift kritik

uç noktası elde edilerek ya da formül olarak Denklem (3.10) eşitliği ile verilen kritik çizgisinin,

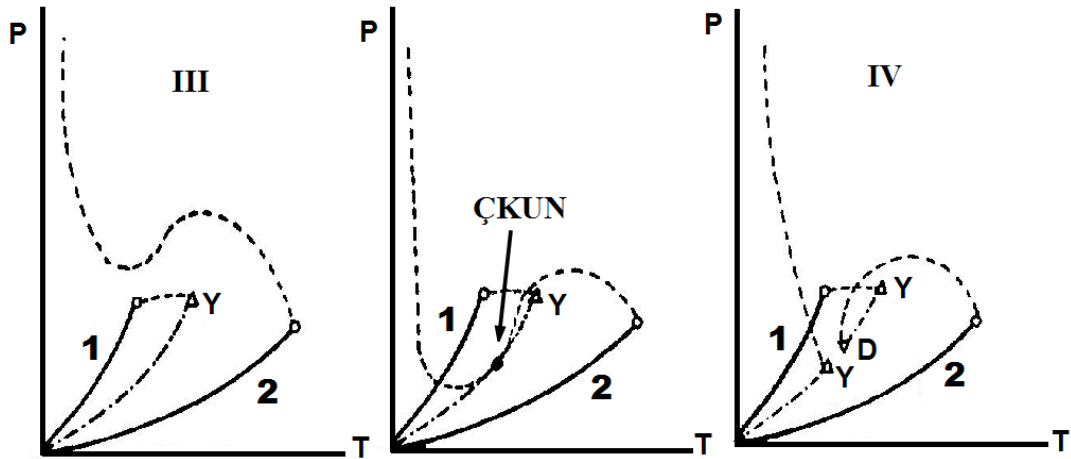
$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 \quad (3.13a)$$

$$\frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \quad (3.13b)$$

şeklinde konsantrasyonlara göre türevinin alınıp bu iki eşitliğin çözümü ile elde edilebilir.

Şekil 3.26, iki faz davranışı arasındaki bir başka geçişin çift kritik uç nokta vasıtasıyla nasıl olduğunun şematik olarak göstermektedir. Şekilde, 1 ve 2 işaretli koyu çizgiler buhar basıncı eğrileridir. İçi boş yuvarlaklar, saf bileşenlerin kritik noktalarını, içi dolu yuvarlaklar da Çift Kritik Uç Noktayı (ÇÜKN) göstermektedir. Kesikli çizgi kritik çizgiyi, nokta-tire çizgi  $S_1S_2G$  üç faz çizgisini göstermektedir. Küçük üçgenlerden  $\Delta$  gösterimi Yüksek Kritik Uç Noktayı,  $\nabla$  gösterimi ise Düşük Kritik Uç Noktayı (DKUN) göstermektedir [53]. Çift kritik uç noktası, bir Tip III faz diyagramının  $P-T$  izdüşümündeki sıvı-gaz kritik çizgisinin  $S_1S_2G$  faz çizgisine dokunduğu noktadır. Eğer, bileşen 2'nin kritik noktasından çıkan sıvı-gaz kritik çizgisinde basınç minimumu ortaya çıkarıyorsa aşağıdaki bir üç-faz çizgisi kesintiye uğrar. Bu durum, Şekil 3.26'nın sağ tarafında görüldüğü gibidir. Üç-faz çizgisinin alçak sıcaklık kolu bir YKUN' na sahip olurken üç-faz çizgisinin yüksek sıcaklık kolu DKUN içerir. Bu ise Tip IV davranışına götürür [53].

Çift Kritik uç nokta bir global davranış durumudur. Çift kritik uç nokta, bileşen 2'nin kritik noktasından çıkan kritik çizgi üzerinde ortaya çıkar ve burada  $S_1=S_2$  kritik fazı bulunur. Benzer şekilde, üçlü kritik nokta gibi çift kritik uç nokta da sadece deneysel olarak kuayzi-ikili karışımlarda yer almaktadır [4].



Şekil 3.26. P-T düzleminde ÇKUN. Tip III ve Tip IV faz davranışı arasında ÇKUN yoluyla geçiş durumunun P-T izdüşümü [53].

### 3.5.3. Matematiksel Çift Nokta

Matematiksel çift nokta (MÇN), iki tip faz davranışı arasındaki bir başka faz geçiş mekanizmasının yer aldığı noktadır. Matematiksel çift nokta, ikili bir karışımın P-T-x düzleminde iki kritik çizginin kesişimi ile oluşur.

Kısım 3.5.1 de denklem (3.10) ile kritik çizgi,

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

şeklinde veriliyordu. Kararsız kısmın bitip yarı-kararlı ve kararlı kısma dönüşen kritik noktaların yerini veren eşitlik, (3.11) olarak gösterilmişti.

Matematiksel çift nokta için,

$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 \quad , \quad \frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \quad (3.14)$$

ve

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \Sigma}{\partial x_2} \alpha_1 = 0$$

(3.15)

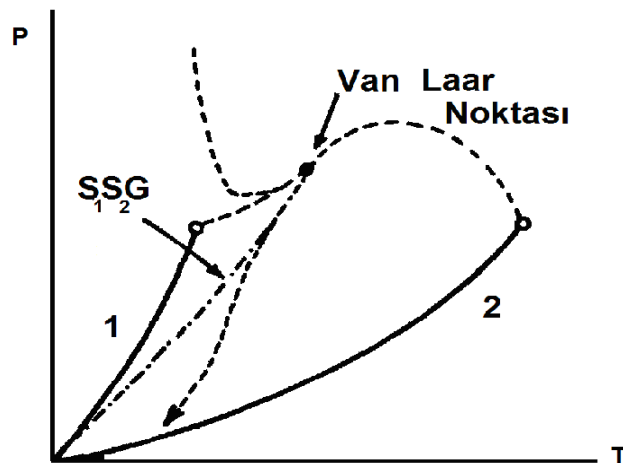
şartlarının hepsi sağlanmalıdır [8-11].

### 3.5.4. van Laar Noktası

Matematiksel çift noktada serbest enerjinin beşinci türevi de sıfır ise, bu durumda matematiksel çift nokta aynı zamanda üçlü kritik noktadır [8, 53]. Yani,

$$F^{(I)} = 0 \quad , \quad F^{(II)} = 0 \quad , \quad F^{(IV)} = 0 \quad , \quad F^{(V)} = 0$$

aynı anda sağlanmalıdır. Matematiksel çift nokta için matematiksel şartlar  $x_1$ - $x_2$  düzleminde Meijer ve arkadaşları [10, 11] tarafından kapsamlıca verilmiştir ve Meijer, matematiksel çift nokta aynı zamanda üçlü kritik nokta ise, yani bu iki nokta çakışık ise bu noktayı van Laar noktası olarak da adlandırmıştır [8]. Şekil 3.24'e bakıldığında, van Laar noktasında UKN, ÇUKN ve MÇN çizgilerinin kesiştikleri görülmektedir. Şekil 3.27'de van Laar noktası bulunduran  $P$ - $T$  çizimi şematik olarak gösterilmiştir. Meijer ve arkadaşları [8, 10, 11], örgü gaz modeli ve van der Waals denklemini kullanarak eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımların van Laar noktası ve civarındaki kritik çizgilerinin davranışlarını,  $x_1$ - $x_2$  ve  $P$ - $T$  düzleminde kapsamlıca incelemiştir.



Şekil 3.27. van Laar noktalı bir ikili karışımın  $P$ - $T$  izdüşümü [53].

## 4. BÖLÜM

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

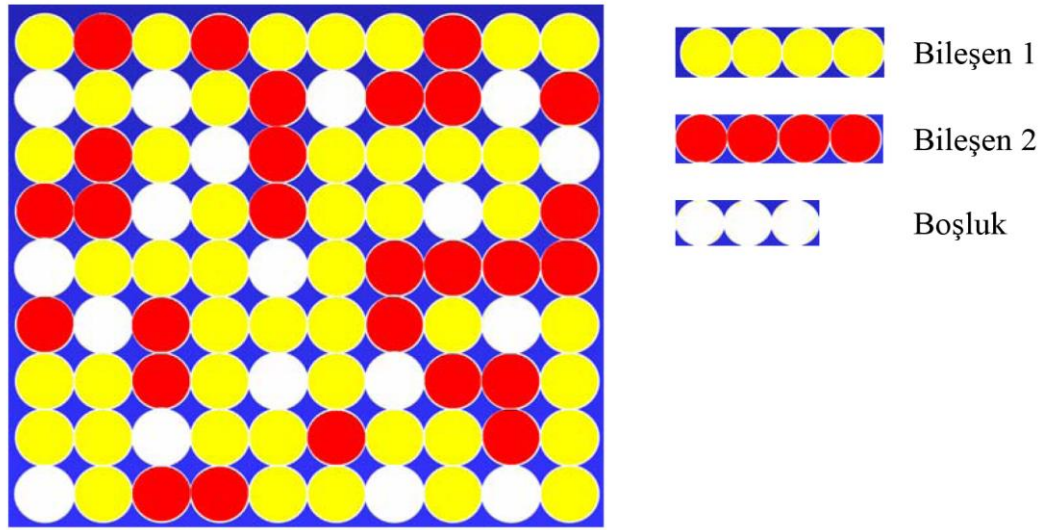
#### 4.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli

Guggenheim, iki bileşenli sistemlerin kritik davranışlarını incelemek için örgü modelini geliştirmiştir [80]. Guggenheim'a göre, karışımın serbest enerjisinde bir artış olursa homojen karışım iki faza ayrışır. Ancak bu model, gaz-sıvı dengeleri için kullanılamaz. Tek bileşenli bir sistem için örgü-gaz modeli, farklı yoğunluklarda birlikte bulunan iki fazı verir. İki bileşenli örgü gaz modeli, tek bileşenli örgü-gaz modelinin ve iki bileşenli bir sistem için Guggenheim'ın örgü teorisini birleştirir. Bu durum, bileşenlerden birinin moleküllerinin ne benzer moleküllerle nede farklı moleküllerle etkileştiği üçlü bir sistem için kurallı çözümler teorisidir [16].

İki boyutlu örgü uzayında, Şekil 4.1'de gösterildiği üzere,  $N_1$  molekül bileşen 1,  $N_2$  molekül bileşen 2 ve  $N_0$  adet ne bileşen 1 ne de bileşen 2 moleküllerince doldurulmuş bir örgü sistemi dikkate alındığında, toplam örgü noktası sayısı  $N = N_1 + N_2 + N_0$  olacaktır. Moleküller arası etkileşme enerjisi için yakın olmayan komşular ihmal edilirse, bileşen 1'in bir molekül çifti için etkileşme enerjisi  $-2w_1/z$ 'dir. Burada  $z$ , en yakın komşu sayısıdır. Bu sebeple bileşen 1 için konfigürasyonel enerji  $-N_1w_1$  olur. Aynı şekilde bileşen 2 için  $-N_2w_2$  olur. Farklı iki molekül arasındaki etkileşme enerjisi,

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

olacaktır. Burada  $w_0$ , değişim enerjisidir ve öyle ki bileşen 1'in bir molekülünün bileşen 2'nin bir molekülü ile değişmesi için gerekli olan enerji  $2w_0$ 'dir.



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

Toplam  $N$  örgü noktalı bir sistemin konfigürasyonel enerjisi [16],

$$F_c = -N_1w_1 - N_2w_2 + Nx_0x_1w_1 + Nx_0x_2w_2 + Nx_1x_2w_0 + kT(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2 + x_0\ln x_0) \quad (4.1)$$

olarak yazılır. Örgü noktası başına konfigürasyonel enerji,

$$f(x_1, x_2) = -x_1w_1 - x_2w_2 + x_0x_1w_1 + x_0x_2w_2 + x_1x_2w_0 + kT(x_1\ln x_1 + x_2\ln x_2 + x_0\ln x_0) \quad (4.2)$$

ile bulunur [16]. Burada,  $T$  sıcaklıktır ve  $x_1 = N_1/N$ ,  $x_2 = N_2/N$  ve  $x_0 = N_0/N$  olmak üzere konsantrasyonlardır. Denge durumundaki iki fazın, bileşenlerinin kimyasal potansiyellerinin ve basınçlarının her iki fazda da aynı olması şartı vardır, yani

$$\mu_1 = \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2}, \mu_2 = \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (4.3)$$

olmalıdır ve yine  $f$  cinsinden basınç,

$$-Pv_0 = f - x_1 \left( \frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} - x_2 \left( \frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (4.4)$$

ile verilir, burada  $v_0$  örgü noktası başına hacimdir.

## 4.2. van der Waals Durum Denklemi

$N_1$  molekül bileşen 1 ve  $N_2$  molekül bileşen 2'den oluşan ikili bir karışım için van der Waals durum denklemi için Helmholtz serbest enerjisi [5],

$$F = -NRT \ln \left[ \left( \frac{V}{Nb} - 1 \right) \right] - a \frac{N^2}{V} + NRT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) + N [x_1 f_1(T) + x_2 f_2(T)] \quad (4.5)$$

şeklindedir. Burada  $V$  hacim,  $R$  gaz sabiti;  $f_1(T)$  ve  $f_2(T)$ , faz dengelerinde önemli bir etkisi olmayan fonksiyonlardır. Burada  $N = N_1 + N_2$  olup konsantrasyonlar ise

$x_1 = N_1/N$  ve  $x_2 = N_2/N = 1 - x_1$  şeklindedir. Denklem (4.5)'in  $V$ 'ye göre türevi,

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{NRT}{[V - Nb]} - a \frac{N^2}{V^2} \quad (4.6)$$

formunda van der Waals durum denklemini verir. Burada  $a$  ve  $b$ 'nin mol-kesirlerine bağlı olduğu kabul edilir [54]. Denklem (4.6)'da,  $b$  nin bir sabit ve  $a$ 'nın da kuadratik bir yapıda olduğu kabul edilirse,

$$a = w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + 2w_{12} x_1 x_2 \quad (4.7)$$

olacaktır. Üç durumlu sistemlerle karşılaştırma olabilmesi için denklem (4.5) eşitliği,

$$\bar{G} = F \frac{b}{RTV} \quad (4.8a)$$

$$\begin{aligned} \bar{G} = & \gamma_1 \ln \gamma_1 + \gamma_2 \ln \gamma_2 - (\gamma_1 + \gamma_2) \ln (1 - \gamma_1 - \gamma_2) - (RTb)^{-1} [w_1 \lambda_1^2 + w_2 \lambda_2^2 + 2w_{12} \lambda_1 \lambda_2] \\ & + \gamma_1 \bar{f}_1(T) + \gamma_2 \bar{f}_2(T) \end{aligned} \quad (4.8b)$$

şeklinde yeniden yazılır [5] ki burada,  $\gamma_1 = b \frac{N_1}{V}$  ve  $\gamma_2 = b \frac{N_2}{V}$  olmak üzere boyutsuz yoğunluk ölçümleri;  $\bar{G}$  ise boyutsuz serbest enerjidir. Şimdi,

$$P_\sigma = \bar{a} xy + \bar{b} xy + \bar{c} xy + x \ln x + y \ln y + (z - \sigma) \ln z \quad (4.9)$$

şeklinde yeniden bir serbest enerji tanımlanırsak [5], burada  $x = \gamma_1$ ,  $y = \gamma_2$  ve  $z = 1 - \gamma_1 - \gamma_2 = 1 - x - y$  olmak üzere,

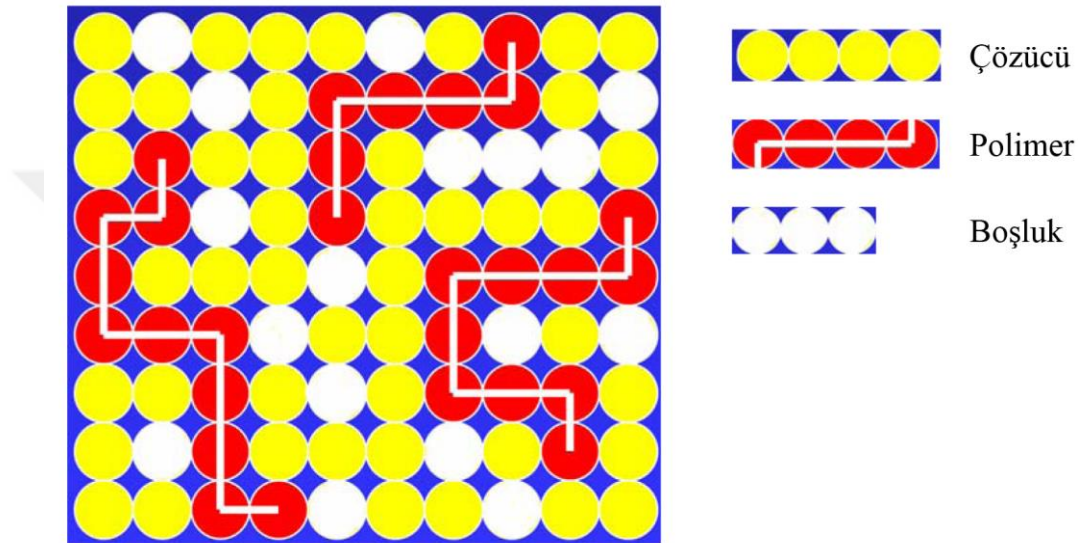
$$\bar{a} = \frac{w_2}{RTb}, \quad \bar{b} = \frac{w_1}{RTb}, \quad \bar{c} = \frac{(w_1 + w_2 - 2w_{12})}{RTb}$$

dır. Eğer  $\sigma = 0$  olursa  $P_\sigma$  ifadesinin,  $\bar{G}$  Gibbs potansiyeli ile özdeş olduğu görülür. Öte yandan  $\sigma = 1$  olarak alındığında, üç durumlu model ile van der Waals modeli arasındaki fark sadece,  $b$ 'nin sabit,  $a$ 'nın ise denklem (4.7) formunda olması ve denklem (4.9) serbest enerjisine  $-\ln z$  teriminin ilavesidir.

### 4.3. Polimer Çözeltiler için Flory-Huggins Tompa Modeli

Polimer karışım sistemlerinin kritik faz davranışlarını izah etmek için Flory-Huggins teorisi kullanılabilir [81]. Şekil 4.2'de şematik olarak verildiği gibi, Flory-Huggins Tompa Modeli [82], karışımı oluşturan moleküllerin bir kristalin örgü noktalarına yerleşmiş oldukları ve örgü noktalarının işgal edilme olasılığının üç durumla mümkün olduğunu söyler. Yani, örgü noktalarını bileşen 1 molekülleri ve bileşen 2 (bunlardan

ilki çözücü diğeri ise diğeri bir polimerdir) molekülleri işgal etmişlerdir. Ancak, çözünen ve çözücü molekülleri tarafından işgal edilmemiş yerler de vardır ve bu durum, ikili polimer çözeltiler için Flory-Huggins Tompa Modelini, Flory-Huggins modelinden ayırmaktadır. Yani Tompa, örgü gaz modelini ve polimer çözeltiler için Flory-Huggins Modelini birleştirmiştir [12, 83].



Şekil 4.2. Flory-Huggins Tompa modelinin şematik gösterimi.

Moleküler alan yaklaşımında örgü noktalarını işgal etme ihtimaliyetleri kullanılarak serbest enerji ifadesi yazılabilir. Şöyle ki  $n_1$ , bileşen 1 moleküllerince işgal edilen;  $m_2$ , polimer moleküllerince işgal edilen ve  $n_0$  ise ne çözücü ne de çözünen moleküllerince işgal edilen (yani boşluklar) örgü nokta sayısı olup toplam örgü noktası sayısı ise

$L = n + m_2 + n_0$  olsun. Böylece,  $x_1 = \frac{n_1}{L}$  çözücü moleküllerinin konsantrasyonunu,

$x_2 = \frac{r n_2}{L}$  ise polimer moleküllerinin konsantrasyonunu gösterir. Genel halde Helmholtz

serbest enerjisi,  $U$  iç enerji,  $S$  entropi ve  $T$  sıcaklık olmak üzere,

$$F(x_1, x_2) = U - TS \quad (4.10)$$

şeklindedir ki bu tezde  $T$ ,  $k_B$  cinsinden ve  $S$  ise  $1/k_B$  cinsindedir. Sistemin  $U$  iç enerjisi,  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_{12}$  etkileşme enerjisi parametreleri olmak üzere,

$$U = -\left(w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2\right) \quad (4.11)$$

ile,  $S$  entropisi ise,

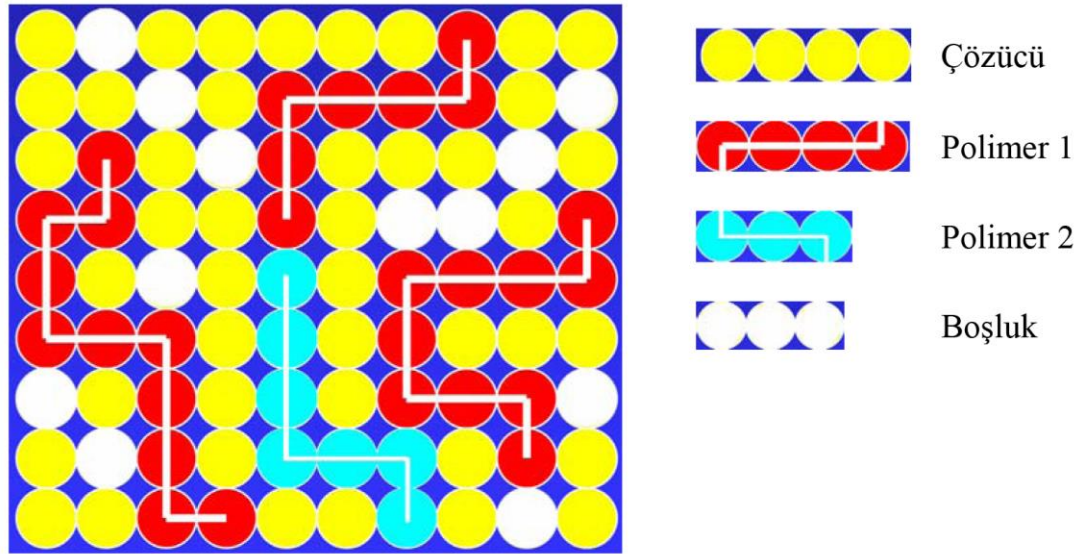
$$S = -\left(x_1 l \ln x_1 + \frac{1}{r} x_2 l \ln x_2 + x_0 l \ln x_0\right) \quad (4.12)$$

olarak verilir [10, 11]. Burada  $r$ , polimer zincirindeki halka sayısıdır ya da zincir uzunluğu faktörüdür.

#### 4.4. Modife Edilmiş Tompa Modeli

Gençaslan [47], Shouten ve arkadaşlarının örgü-gaz modeli ve Flory- Huggins teorisini, polimer karışım sistemlerinin kritik faz davranışlarını izah etmek için birleştirmiştir. Oluşturulan bu modele modife edilmiş Tompa modeli adı verilir.

Şekil 4.3'de şematik olarak görüldüğü üzere, modife edilmiş Tompa modelinde de, karışımı oluşturan moleküller, bir kristalin örgü noktalarına yerleşmişlerdir. Ortalama alan teorisinde, örgü noktalarının işgal edilme olasılığının üç durumla mümkün olduğu görülür. Olasılıklardan birincisi, örgüde boşlukların bulunma olasılığı veya çözücü moleküllerince işgal edilme olasılığı, ikincisi örgü noktalarının tip 1 moleküllerince işgal edilme olasılığı ve üçüncü olarak da tip 2 moleküllerince işgal edilme olasılığıdır. Bu model, moleküler alan yaklaşımında modife edilmiş Tompa modeli, bu üç işgal durumundan dolayı, 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 [47]. Bu da Flory-Huggins Tompa modeline benzerdir. Ancak, yeni modelde farklı olarak bir yerine iki farklı tipte polimer molekülü vardır. Bu model, ortak bir çözücü içinde iki polimerden oluşan üçlü bir karışım sistemine de uygulanabilir. Bu durumda, örgü noktalarında boşlukların bulunması yoğunluğu yerine çözücü yoğunluğunun göz önüne alınması gerektiği açıkça görülmektedir [47].



Şekil 4.3. Modife edilmiş Tompa modelinin şematik gösterimi.

Özetle, modife edilmiş Tompa modeli için serbest enerji ifadesi, Flory-Huggins Tompa modelininkine benzerdir. Form itibarıyla, yine moleküler alan yaklaşımında (4.10) ve (4.11) denklemleri, olarak aynı kalırken karışımı oluşturan bileşenlerin mol-kesirleri, sırayla  $x_1 = \frac{r_1 n_1}{L}$ ,  $x_2 = \frac{r_2 n_2}{L}$  ve çözücü mol-kesri  $x_0 = \frac{n_0}{L}$  olacaktır. Burada  $r_1 n_1$ , 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 noktası sayısı ise  $L = r_1 n_1 + r_2 n_2 + n_0$  ile verilir ve ayrıca,  $x_1 + x_2 + x_0 = 1$  olacağı (normalizasyon şartı) aşikârdır. Dolayısıyla (4.12) ile verilen  $S$  entropisi,

$$S = - \left( \frac{x_1}{r_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{r_2} \ln x_2 + x_0 \ln x_0 \right) \quad (4.13)$$

halini alır [10, 11].

#### 4.5. van der Waals Durum Denklemi ve Modife Edilmiş Tompa Modelinin Kombinasyonu ile Bulunan Yeni Model

Gençaslan ve Keskin, 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  $x_1 - x_2$  [45] hem de

birleştirilmiş basınç-sıcaklık-yoğunluk  $P^*-T^*-x$  (burada ki basınç ve sıcaklık indirgenmiş değerlerdir ve  $x = \frac{x_2}{x_1 + x_2}$ ) düzlemlerinde [46] incelemiştir. Bunu yaparken, daha önce polimer karışım sistemleri için modife ettikleri Tompa modeli [40-43] ile eşit büyüklüklü moleküllerin ikili karışımları için kullanılan van der Waals denklemini [4, 8] birleştirmek suretiyle geliştirdikleri yeni bir modeli kullanmışlardır. Sonuçları, yine Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına [1, 2] göre tartışmışlar ve bunların Tip I, II, III ve IV faz davranış tipleri sergilediklerini tespit etmişlerdir. Bu tezde ise, yine Gençaslan ve Keskin tarafından geliştirilen yeni model [45, 46] kullanılarak, farklı molekül büyüklük faktörleri için, ikili karışımların enerji parametreleri uzayında van Laar noktası ve civarındaki global faz davranışları daha detaylı ele alınıp bu özel nokta ve civarında başka faz davranış tiplerinin olup olmadığı daha ziyade deneysel çalışmaların kullandığı  $P-T-x$  düzleminde araştırılacaktır. İyisiyle bu başlık altında, söz konusu yeni modelin serbest enerji ifadesi ve durum denklemini vermek gerekir. Yeni model için (4.10) ve (4.11) denklemleri, aynı kalırken  $S$  entropisi,  $\sigma$  parametresinin de ilavesiyle [45, 46],

$$S = -\left[\frac{x_1}{r_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{r_2} \ln x_2 + (x_0 - \sigma) \ln x_0\right] \quad (4.14)$$

şeklindedir ki  $\sigma = 0$  alındığında örgü gaz modeli ve Flory-Huggins Tompa ve modife edilmiş Tompa modeli;  $\sigma = 1$  alındığında van der Waals denklemi için entropi ifadesi elde edilmiş olur.  $\sigma$  parametresi, her bir bileşen için için  $b$  van der Waals hacim parametresi rolünü oynar. Böylece, örgü noktası başına serbest enerji ifadesi,

$$f(x_1, x_2) = \frac{F(x_1, x_2)}{L} = -(w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) + T \left[ \frac{x_1}{r_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{r_2} \ln x_2 + (x_0 - \sigma) \ln x_0 \right] \quad (4.15)$$

olarak elde edilir. Dikkat edilirse, (4.15) serbest enerji ifadesi;

a)  $r_1 = r_2 = 1$ ,  $\sigma = 0$  alındığında iki bileşenli örgü-gaz modeli,

b)  $r_1 = r_2 = 1$ ,  $\sigma = 1$  alındığında van der Waals denklemi,

c)  $r_1 = 1, r_2 \neq 1, \sigma = 0$  alındığında Flory-Huggins Tompa modeli,

d)  $r_1 \neq 1, r_2 \neq 1, \sigma = 0$  alındığında modife edilmiş Tompa modeli ve

e)  $r_1 \neq 1, r_2 \neq 1, 0 < \sigma \leq 1$  alındığında ise

bu tezde kullanılacak olan [45, 46] tarafından yeni model için serbest enerji ifadesini verir. Burada belirtmeliyiz ki polimer çözeltiler ve karışımları için geliştirilen modife edilmiş Tompa modelinde kullanılan  $r_1$  ve  $r_2$  zincir uzunluğu faktörleri, yeni modelde karışımı oluşturan bileşen moleküllerinin büyüklük faktörleri rolünü oynar. Bu yaklaşım, sadece serbest enerji ifadesinde biçimsel bir değişiklik olmayıp  $\sigma$  parametresinin de ilavesiyle tüm uzun ve zor hesaplamaların, yeni durum için tekrar yapılmasını gerektirir. Hesaplama detayları, gelecek bölümde ele alınacaktır.

## 5. BÖLÜM

### EŞİT BÜYÜKLÜKTE OLMAYAN MOLEKÜLLERDEN OLUŞAN İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN, VAN LAAR NOKTASI VE CİVARINDA GLOBAL FAZ DAVRANIŞLARI

#### 5.1. Yeni Bir Model Kullanılarak Karışımların Global Faz Davranışları

Süperkritik Akışkan Çıkarımı (Supercritical Fluid Extraction) ve Süperkritik Akışkan Kromatografisi (Supercritical Fluid Chromatography) gibi yeni ayrıştırma tekniklerinin de gelişmesiyle, yağ ve akaryakıt endüstrisinde, kimyada, jeoloji ve minerolojide karışımlar, hayati önemdedir. Bu nedenle karışımların, özellikle kritik ve süperkritik bölgede faz davranışlarının çok iyi bilinmesi gerekir. Ne var ki karışımların, özellikle kritik ve süperkritik bölgedeki global faz davranışlarını açıklamak için kullanılan çok sayıda durum denklemi, global faz uzayındaki her bir bölge için deneysel sonuçlara uygunluk açısından henüz yeterli değildir. Bu alanda kullanılan durum denklemlerinin bir literatür özeti, yine giriş kısmında verilmişti. Bu çalışmada ise, Gençaslan ve Keskin [45, 46] tarafından geliştirilen yeni bir model kullanılarak eşit büyüklükte olmayan moleküllerden müteşekkil ikili karışımların global faz davranışları  $P$ - $T$ - $x$  düzleminde ele alınacaktır.

#### 5.2. Hesaplama Detayları

Karışımların global faz davranışlarını izah etmenin ve bunların bir sınıflandırılmasının yapılmasının en iyi yolu sistemin serbest enerji ifadesinin yazılması, durum

denkleminin elde edilmesi ve kritik çizgilerinin hesaplanmasıdır. Özetle, sistemin serbest enerjisi ve ileri mertebeden türevleri gereklidir.

### 5.2.1. Serbest Enerji ve Durum Denklemi

Daha önce (4.15) eşitliği ile verilen Helmholtz serbest enerjisi,

$$PV_0 = -F + x_1 \frac{\partial F}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial F}{\partial x_2} \quad (5.1)$$

şartında [12] kullanılırsa durum denklemi,

$$PV_0 = T \left[ \frac{(x_1 + x_2)\sigma}{x_0} + (\sigma - 1) \ln x_0 + \frac{(r_2 x_1 + r_1 x_2)}{r_1 r_2} - (x_1 + x_2) \right] - (w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2), \quad (5.2)$$

olarak elde edilir [45, 46] ki burada  $V_0$ , örgü-gazdaki bir hücre hacmi veya van der Waals gazındaki katı küre hacmidir. Böylece, (5.2) denklemi kullanılarak sıcaklık ve basınç,  $x_1$  ve  $x_2$  mol-kesirleri cinsinden doğrudan elde edilebilir.

### 5.2.2. Kritik Çizgilerin ve van Laar Noktasının Hesaplanması

van Laar noktası, önemli bir faz geçiş mekanizmasının gerçekleştiği, enerji parametreleri uzayında bir noktadır. Bu nokta ve civarında faz davranışları için önce kritik çizgilerin elde edilmesini ve gerek  $x_1 - x_2$  düzleminde gerekse enerji parametreleri uzayında bu noktanın koordinatlarını verelim. Bu hesaplama için önce sistemin Helmholtz serbest enerjisinin  $H$  Hessian determinanı, yani spinodal şartı verilmelidir. Yani, sistemin serbest enerjisinin Hessian determinanı [8, 9, 10],

$$H = \begin{pmatrix} \alpha_1 + \alpha_0 & \alpha_0 \\ \alpha_0 & \alpha_2 + \alpha_0 \end{pmatrix} = \alpha_0 \alpha_1 + \alpha_0 \alpha_2 + \alpha_1 \alpha_2 = 0 \quad (5.3)$$

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

$$\alpha_1 = \frac{T}{r_1 x_1} - u_1, \quad \alpha_2 = \frac{T}{r_2 x_2} - u_2 \quad \text{ve} \quad \alpha_0 = \frac{T}{x_0} - u_0 \quad (5.4)$$

şeklindedir. (5.3) eşitliği, yoğunluk parametreleri yani  $x_1$  ve  $x_2$  mol kesirleri cinsinden  $T(x_1, x_2)$  spinodal sıcaklığını verir. Öte yandan, kararlı, kararsız veya yarı kararlı olup olmadığına bakılmaksızın kritik noktaların yeri, Helmholtz serbest enerjisinin üçüncü türevi olan

$$\chi(x_1, x_2) = \left( \frac{\partial H}{\partial x_1} - \frac{\partial H}{\partial x_0} \right) \alpha_2 + \left( \frac{\partial H}{\partial x_2} - \frac{\partial H}{\partial x_0} \right) \alpha_1 = 0 \quad (5.5)$$

eşitliği ile bulunur [8, 10, 11]. Denklem (5.3) ve (5.4)'nin (5.5)'de kullanılmasıyla kararlı, kararsız veya yarı kararlı olup olmadığına bakılmaksızın kritik çizgiye veren ifade,

$$\chi(x_1, x_2) = \frac{\frac{x_1}{r_1}}{\left[ \frac{T}{r_1} - x_1 u_1 \right]^3} + \frac{\frac{x_2}{r_2}}{\left[ \frac{T}{r_2} - x_1 u_1 \right]^3} + \frac{x_0^3 (x_0 + 2\sigma)}{\left[ T - \frac{x_0^2 u_0}{(x_0 + \sigma)} \right]^3} = 0 \quad (5.6)$$

olarak elde edilir [45, 46]. Böylece (5.6) eşitliği genel olarak kritik çizgiyi verir; hangi kısmının kararlı, hangi kısmının kararsız veya yarı-kararlı olduğunu tespit etmek için ilave hesaplamalar gereklidir. Bu ise,

$$\Sigma(x_1, x_2) = \frac{\partial \chi}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \chi}{\partial x_2} \alpha_1 = 0 \quad (5.7)$$

formunda [8, 10, 11], serbest enerjinin bir sonraki dereceden türevi ile bulunabilir. Bu ifade ve (5.6) denklemi, spinodal sıcaklığın elimine edilmesiyle sadece  $x_1$  ve  $x_2$ 'nin bir fonksiyonudur. Denklem (5.6) ve (5.7), molekül büyüklük faktörleri  $r_1$  ve  $r_2$ 'nin farklı değerleri ve  $\sigma$ 'nın muhtelif değerleri için nümerik olarak hesaplandı.  $x_1$  ve  $x_2$ 'nin bir fonksiyonu olarak kritik çizgileri veren data Denklem (5.2)'de kullanılarak kritik çizgiler, Kesim 5.3'de verileceği üzere birleştirilmiş  $P-T-x$  düzleminde ( $x = \frac{x_2}{x_1 + x_2}$ ) ifade edilmiş oldu.

Bir kritik çizgi, hem matematiksel çift nokta hem de üçlü kritik noktaya sahipse yani, bu iki özel nokta çakışıksa bunu Meijer [8] van Laar noktası olarak adlandırmıştır (bakınız Şekil 3.24). Eğer kritik çizgiler birbirleri ile kesişiyorlarsa (spinodal çift nokta olarak düşünülebilir) bir matematiksel çift noktaya sahiptir denir. Matematiksel çift nokta,

$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 ; \quad \frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \quad (5.8)$$

türevlerinin ortak çözümünü gerektirir [8, 10, 11]. Üçlü kritik nokta ise, (5.7) denkleminde verilmişti ve,

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

denkleminin ortak çözümünü gerektirir [8, 10, 11]. Denklem (5.8) ve (5.9)'nin kullanılmasıyla, eşit büyüklükte moleküllerden oluşan karışımların van der Waals durum denklemi için van Laar noktasını veren enerji parametreleri,

$$w_1 = 1, \quad w_2 = \left[ \frac{(5 + 2\sqrt{6})}{(3 + 2\sqrt{2})} \right]^2 \quad (5.10)$$

olarak bulunur ki bileşen 1 ve bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametresi, geometrik ortalama kuralından  $w_{12} = (1 - k)\sqrt{w_1 w_2}$  'dir; buradaki  $k$  bir ayar parametresi olup bu tezde  $k=0$  kullanıldı. Yine aynı durum için van Laar noktasının  $x_1 - x_2$  düzlemindeki koordinatları [8, 10, 11],

$$x_1 = \frac{\sqrt{3}}{6} \left( 1 + \frac{\sqrt{6} - \sqrt{2}}{2} \right), \quad x_2 = \frac{\sqrt{3}}{6} \left( 1 - \frac{\sqrt{6} - \sqrt{2}}{2} \right) \quad (5.11)$$

şeklinde bulunur. Bu tezde kullanılan modelde öne sürülen  $r_1$  ve  $r_2$  molekül büyüklük faktörlerinin 1'den farklı olmasıyla beraber, matematiksel çift nokta artık bir üçlü kritik nokta olmaz, yani bu iki nokta çakışmaz. van Laar noktasını tekrar elde etmek için bu yüzden bir  $\Delta w$  parametresi tanımladık, öyle ki Denklem (5.10),

$$w_1 = 1, \quad w_2 = \left[ \frac{(5 + 2\sqrt{6})}{(3 + 2\sqrt{2})} \right]^2 + \Delta w \quad (5.12)$$

olarak yazılabilir. Böylece, farklı molekül büyüklük faktörleri için, enerji parametreleri uzayında değişikliğin ne kadar olması gerektiği tespit edilir ki gerek teorik ve gerekse deneysel çalışmalar için önemli bir kazanımdır. Bu tezde, numerik çözümler sonucunda elde edilen faz davranış tipleri, teorik hesaplamalar sonucu elde edilmekle birlikte, deneysel çalışmalara ışık tutacak niteliktedir.

### 5.2.3. Kullanışlı Özel Referans Noktaları

Kritik çizgiler için başlangıç veya bir referans noktasının seçilmesi çok kullanışlı olacaktır. Kritik çizgilerin  $x_1$  ve  $x_2$  eksenleri ile kesişimlerini referans noktaları olarak kullanmak uygundur. Böyle üç nokta vardır:  $C_1$  saf bileşen 1'in kritik noktasının;  $C_2$  saf bileşen 2' nin kritik noktasının;  $C_0$  boşluklardan arınmış karışımın kritik noktasının (yani örgü noktaları, tamamen bileşen 1 ve bileşen 2 moleküllerince doldurulmuştur);  $C_L$  ise van Laar noktasının koordinatlarını gösterir. Ayrıca  $C_u$ , kritik çizginin kararsız kolunun son bulunduğu noktayı temsil eder.

Referans noktalarının yerini belirlemek kolaydır. Şöyle ki (4.14) entropi ifadesi,

$$S = - \left[ \underbrace{\frac{x_1}{r_1} \ln x_1}_{S_1} + \underbrace{\frac{x_2}{r_2} \ln x_2}_{S_2} + \underbrace{(x_0 - \sigma) \ln x_0}_{S_0} \right]$$

olarak “ayrılabilir” olduğu göz önüne alınır  $S_1$ ,  $S_2$  ve  $S_0$  'in üçüncü türevleri sırayla  $s_1'''$ ,  $s_2'''$  ve  $s_0'''$  ile gösterilsin. Bu durumda, (5.6) ile hesaplanan kritik çizgi ifadesi,

$$\sum_{i=0}^2 \frac{Ts_i'''}{(u_i - Ts_i''')^3} = 0 \quad (5.6a)$$

formunda yazılabilir. Şimdi  $C_i$  özel noktaları, uygun  $s_i''' = 0$  şartı ile tayin edilebilirler.

Böylece, bu özel noktaların koordinatları aşağıdaki gibi bulunur:

**$C_0$ :**

$$\begin{aligned} s_1''' &= s_2''' \\ \frac{1}{r_1 x_1^2} &= \frac{1}{r_2 x_2^2} \rightarrow \sqrt{r_1} x_1 = \sqrt{r_2} x_2 \quad \text{ve} \quad x_1 + x_2 + x_0 = 1 \rightarrow x_1 = 1 - x_2 \\ &\Rightarrow x_2 = \frac{\sqrt{r_1}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}} ; x_1 = \frac{\sqrt{r_2}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}} \end{aligned}$$

**$C_1$ :**

$$\begin{aligned} s_1''' &= s_0''' \\ \frac{1}{r_1 x_1^2} &= \frac{x_0 + 2\sigma}{x_0^3} \rightarrow x_0^3 = r_1 x_1^2 (x_0 + 2\sigma) \quad \text{ve} \quad x_1 + x_2 + x_0 = 1 \rightarrow x_0 = 1 - x_1 \\ &r_1 x_1^3 - x_1^3 - r_1 x_1^3 + 3x_1^2 - 2r_1 \sigma x_1^2 - 3x_1 + 1 = 0 \end{aligned}$$

denkleminin çözülmesiyle ve

**C<sub>2</sub>** :

$$s_2''' = s_0'''$$

$$\frac{1}{r_2 x_2^2} = \frac{x_0 + 2\sigma}{x_0^3} \rightarrow x_0^3 = r_2 x_2^2 (x_0 + 2\sigma) \text{ ve } x_1 + x_2 + x_0 = 1 \rightarrow x_0 = 1 - x_2$$

$$r_2 x_2^3 - x_2^3 - r_2 x_2^3 + 3x_2^2 - 2r_2 \sigma x_2^2 - 3x_2 + 1 = 0$$

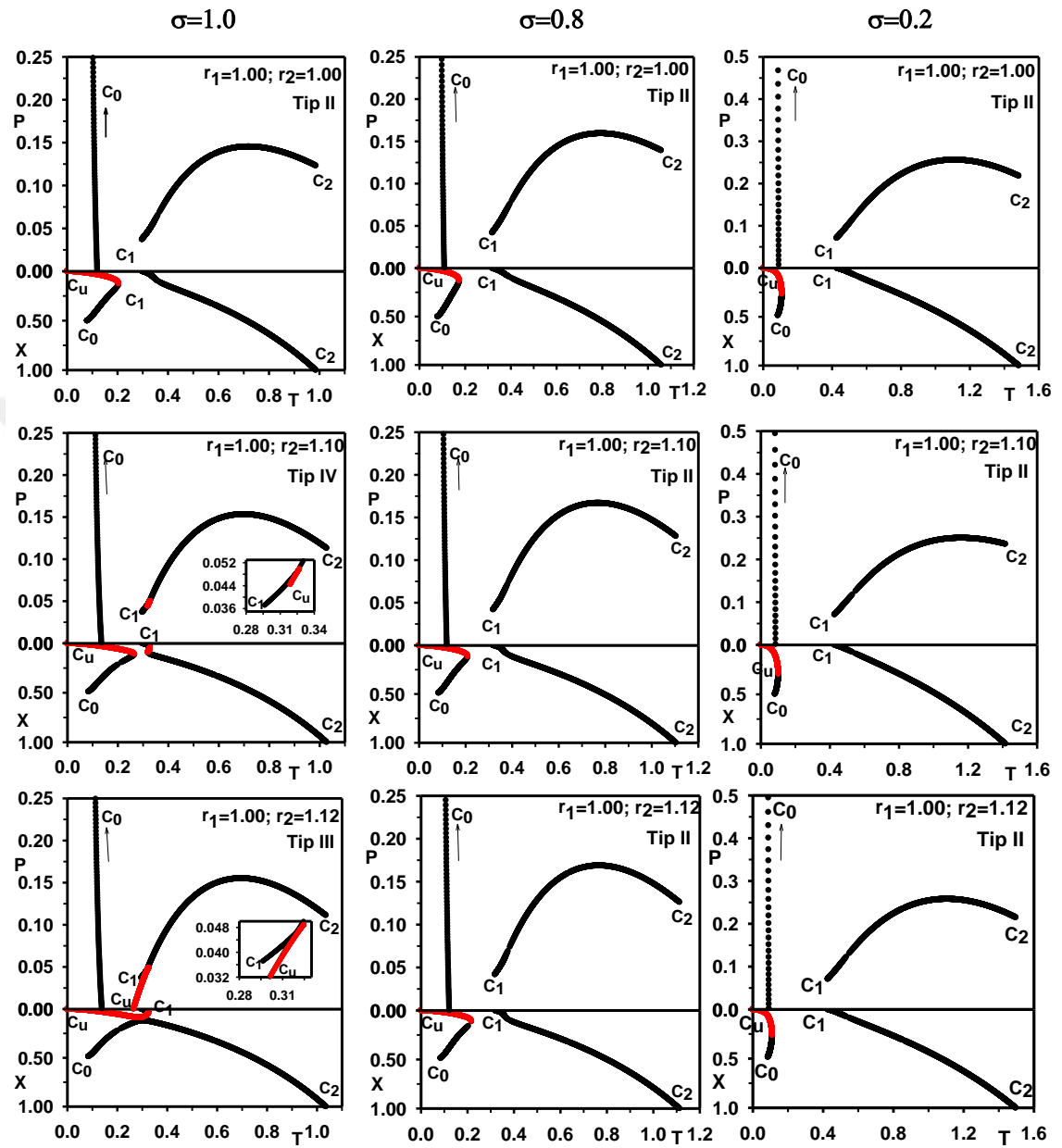
denkleminin köklerinin bulunmasıyla elde edilir. Dikkat edilirse, bu özel noktaların hiçbiri enerji parametrelerine bağlı değildir.

### 5.3. Faz Geçişleri

Yapılan nümerik hesaplamalar neticesinde elde edilen faz diyagramlarını, tezin bu kısmında verildi. Tüm hesaplamalarda, etkileşme enerjisi parametreleri  $w_1 = 1$ ,  $w_2 = 2,884550237 + \Delta w$ ,  $w_0 = 0,4877574910$  olarak alınmıştır ki  $\Delta w = 0$  alındığında bu değerler,  $\sigma = 1,0$  ve eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımlar için yani,  $r_1 = r_2 = 1$  durumunda van Laar noktasını veren parametrelerdir. Hesaplanan faz diyagramlarını (yaklaşık üç bin) değerlendirirken, daha ziyade sistem parametrelerinin faz geçişleri üzerine etkisini ilk bakışta göreceğimiz tarzda diyagramların seçimini ve bunların da sunumunu akıcı halde arz etmek için şekilleri şu şekilde organize etmek kaçınılmazdır:  $\Delta w$  ve  $\sigma$  parametresinin yanısıra, molekül büyüklük faktörleri  $r_1$  ve  $r_2$ 'nin muhtelif değerleri için birleştirilmiş  $P-T-x$  düzleminde ( $x = \frac{x_2}{x_1 + x_2}$ ) elde edilen faz diyagramları, 3 satır ve üç sütun halinde, dokuz gruptan oluşan şekiller halinde sunulmuştur. Tüm şekillerde  $\Delta w$ 'nin çeşitli değerleri için ilk sütun  $\sigma = 1,0$ ; ikinci sütun  $\sigma = 0,8$  ve üçüncü sütun  $\sigma = 0,2$  alınarak oluşturulurken, satırlarda ise  $r_1$  ve/veya  $r_2$  değişmektedir. 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.

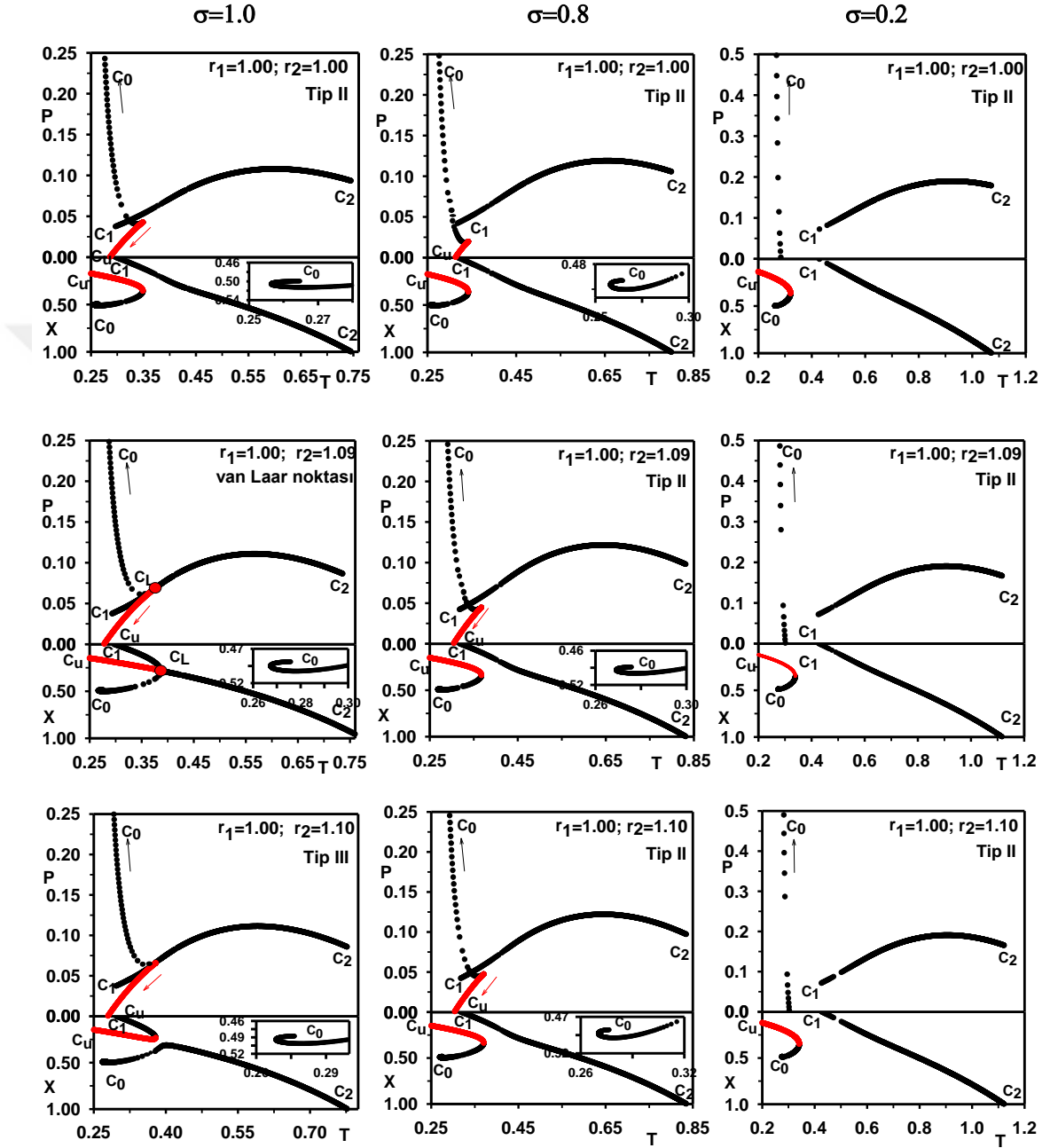
Şimdi, sistem parametrelerinin seçimine göre elde edilen faz diyagramlarını ve geçiş durumlarını veren şekiller çok sayıda olduğundan bunları birer alt başlık halinde verip en sonunda yorum yapmak daha uygun olacaktır.

### 5.3.1. Tip II-IV-III Geçişleri



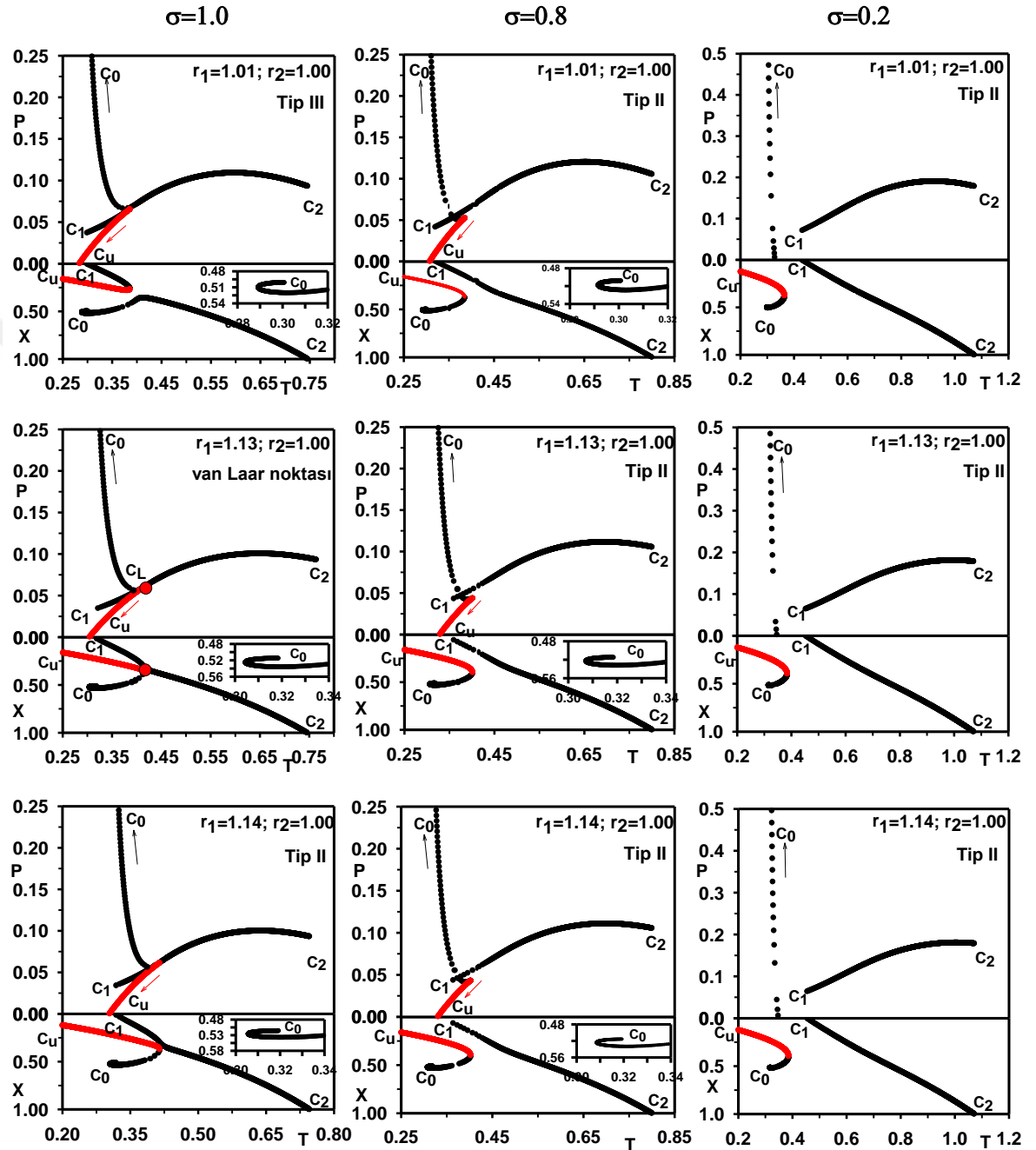
Şekil 5.1(a). Tüm şekillerde  $\Delta w = 0,441011194$  ve  $r_1 = 1$  kullanılmış olup sağa doğru  $\sigma$  değerleri, aşağıya doğru ise  $r_2$  faktörü değişmektedir. Herbir durumun hangi tip faz davranışı sergilediği şekil üzerinde gösterilmektedir.

### 5.3.2. Tip II-van Laar Noktası-III Geçişleri



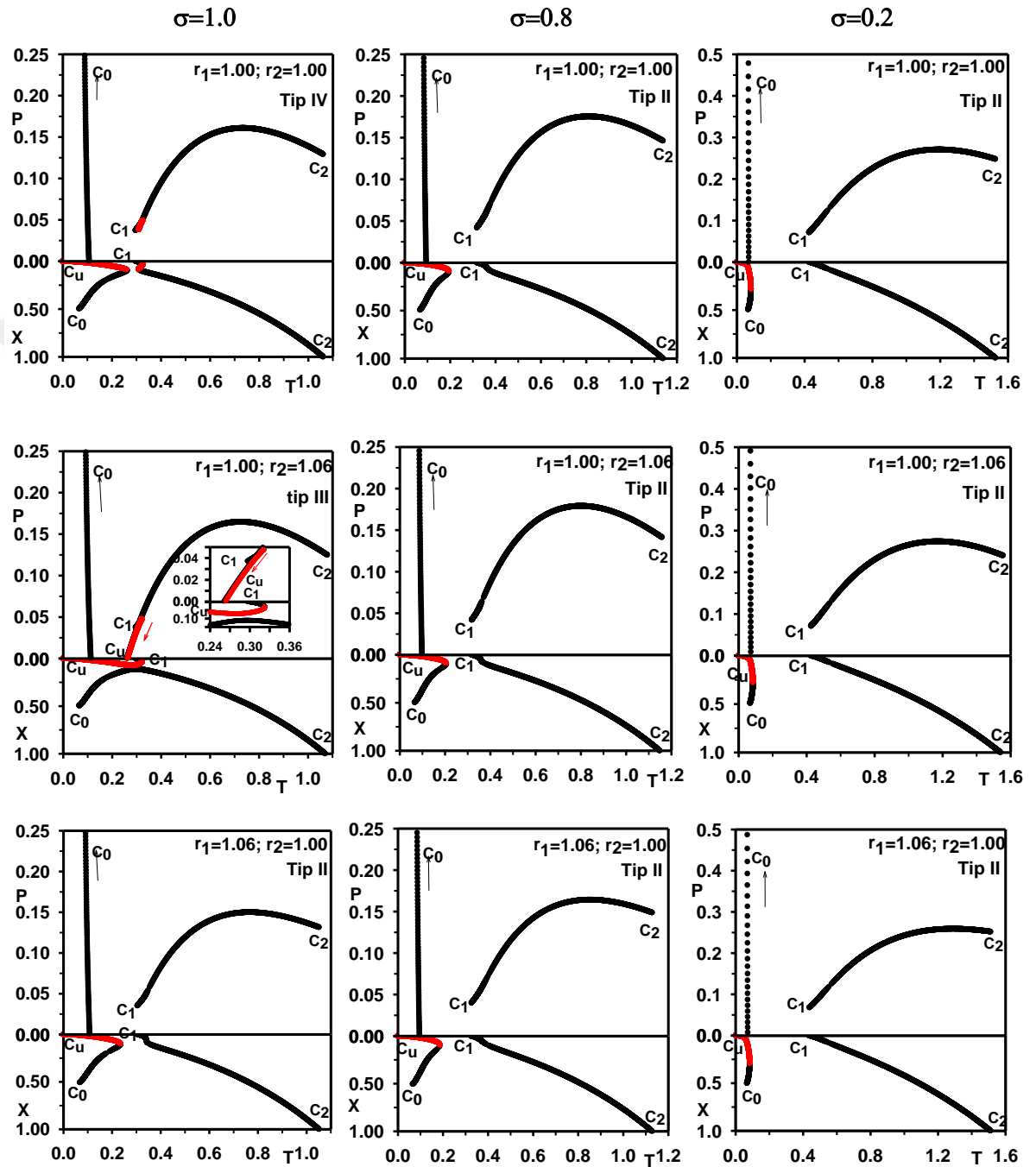
şekil 5.1(b). şekil 5.1(a) ile aynı fakat bu kez negatif bir sapma yani  $\Delta_w = -0,368150022$  kullanılmıştır. Yine, moleköl bñyñklük faktörlerinden  $r_1 = 1$  sabit kalırken, sağa doğru  $\sigma$  değerleri, aşağıya doğru ise  $r_2$  faktörü değişmektedir.

### 5.3.3. Tip III-van Laar Noktası-II Geçişleri



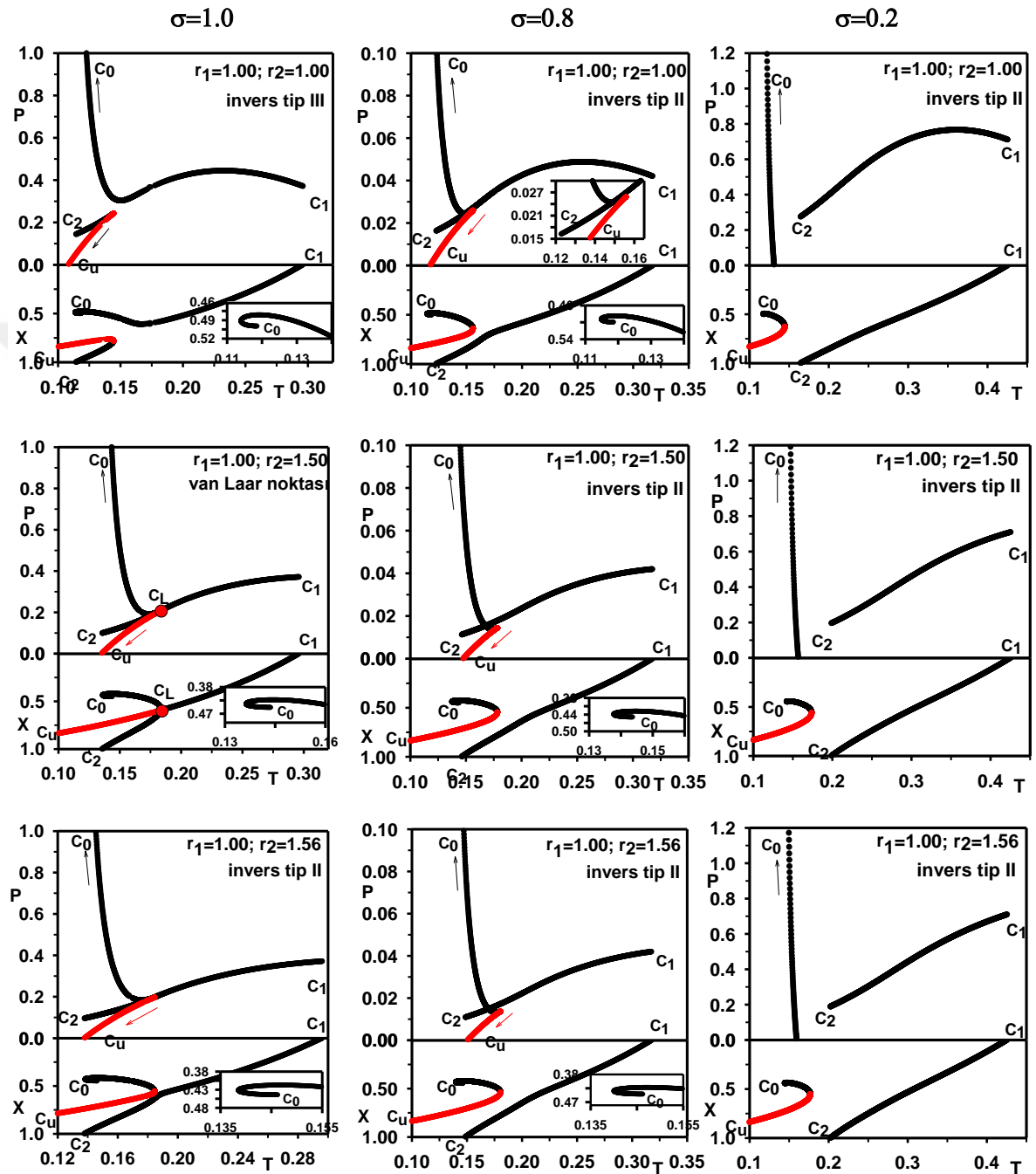
şekil 5.1(c). şekil 5.1(b) ile aynı fakat bu kez moleköl büyüklük faktörlerinden  $r_2 = 1$  şeklinde sabit tutulurken aşağıya doğru  $r_1$  faktörü değişmektedir.

### 5.3.4. Tip IV-III-II Geçişleri



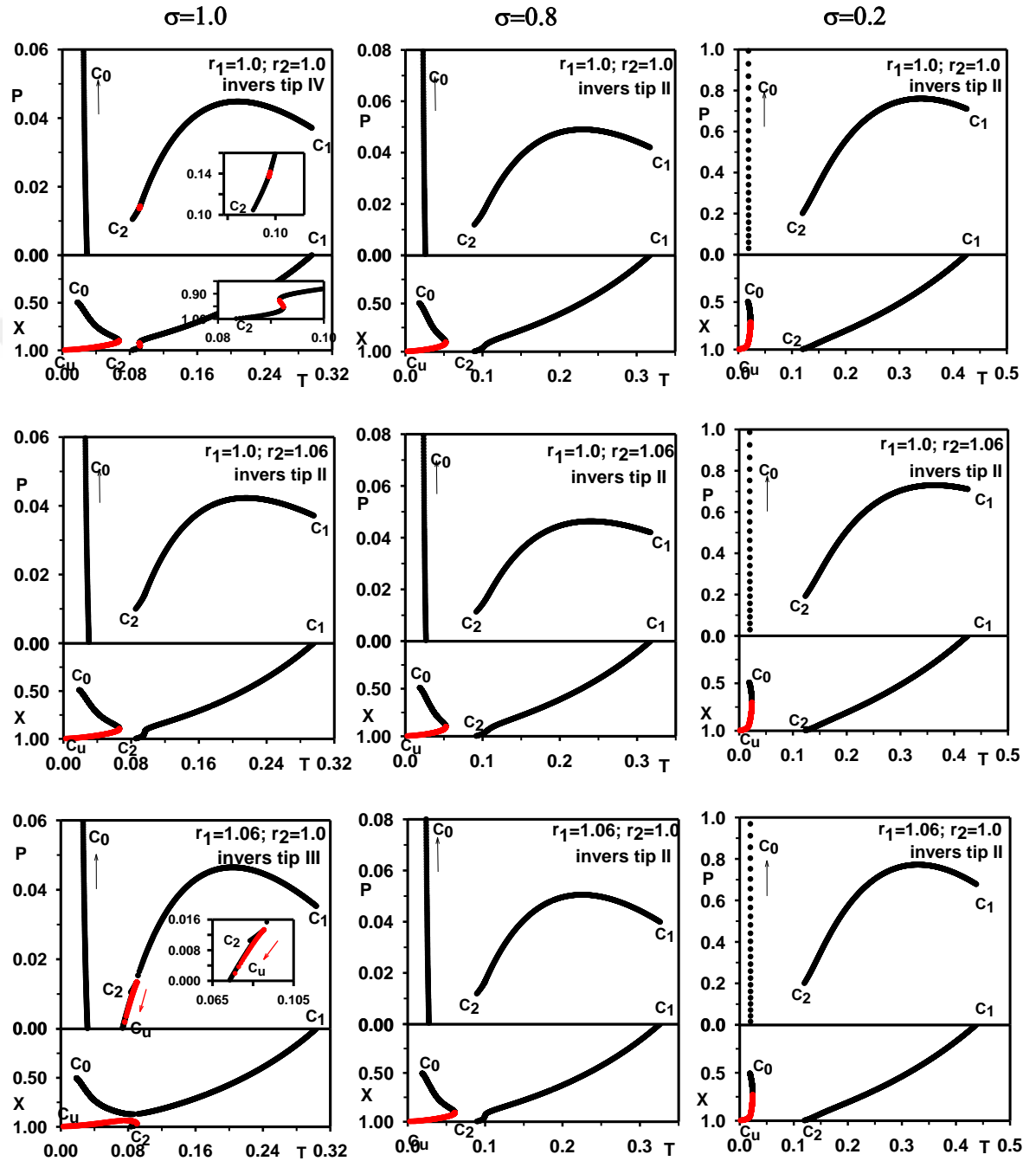
Şekil 5.1(d). Şekil 5.1(a) ile aynı fakat bu kez  $\Delta w = 0,664466572$  kullanılmıştır. İlk satırda  $r_1 = r_2 = 1$  kullanılırken, ikinci ve üçüncü satırda  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri karşılıklı olarak değiştirilmiştir.

### 5.3.5. Ters Tip III-van Laar Noktası-Ters Tip II Geçişleri



Şekil 5.1(e). Şekil 5.1(a) ile aynı fakat bu kez başka bir negatif sapma değeri yani  $\Delta_w = -2,497943359$  kullanılmıştır. Yine, molekül büyüklük faktörlerinden  $r_1 = 1$  sabit kalırken aşağıya doğru  $r_2$  faktörü değişmektedir.

### 5.3.6. Ters Tip IV-Ters Tip II-Ters Tip III Geçişleri



Şekil 5.1(f). Şekil 5.1(d) ile aynı fakat başka bir negatif sapma değeri, yani  $\Delta w = -2.602774894$  kullanılmıştır. İlk satırda  $r_1 = r_2 = 1$  kullanılırken, ikinci ve üçüncü satırda  $r_1$  ve  $r_2$  değerleri karşılıklı olarak değiştirilmiştir.

$\Delta w = 0,441011194$  için hesaplanan Şekil 5.1 (a)'yı ele alalım. İlk satırda molekül büyüklük faktörleri  $r_1 = r_2 = 1$  ;  $\sigma = 1$  olup sütunlara göre  $\sigma$  değeri azalmakta, satırlara göre de bileşen 2'nin molekül büyüklük faktörü artırılmış ve  $r_2 = 1,1$  alındığı andaki durum verilmiştir. Buna göre ilk resimde, kritik çizgilerin  $C_2 - C_1$  kolu doğrudan birbirine bağlanırken  $C_0 - C_u$  kolunda  $C_0$  noktası hızla yüksek basınçlara doğru gitmektedir ki bu davranış bir tip II davranıştır.  $\Delta w$  aynı kalırken  $\sigma$ 'nın azaldığı sütunlara dikkat edilirse faz davranış tipi değişmemektedir.

Şekil 5.1(a)'nın ikinci satırına geçince, yani molekül büyüklük faktörleri  $r_1 = 1$ ;  $r_2 = 1,10$  olunca  $C_2 - C_1$  kolu bir üç faz çizgisi içerir, yani  $C_2$  ve  $C_1$  kritik noktaları bir üç faz çizgisi üzerinden birbirine bağlanırken  $C_0 - C_u$  kolunda  $C_0$  yüksek basınçlara doğru gider ki bu ise bir tip IV davranış tipidir. Aynı enerji parametresi ama azalan  $\sigma$ 'yı temsil eden ikinci ve üçüncü sütunu ise tip II davranıştır.

Şekil 5.1 (a)'nın üçüncü satırında ise, bileşen 2'nin molekül büyüklük faktörü  $r_2 = 1,12$  olana kadar artırıldığında değişiklik gözlenmiş, yani faz geçişi gözlenmiştir. Buna göre,  $C_2$  kritik noktası ve  $C_0$  kritik noktası doğrudan birleşerek  $C_2 - C_u$  kritik çizgi kolu oluşurken  $C_u - C_0$  kolu oluşmuştur ki bu bir tip III davranış tipidir. Yine, aynı enerji parametresi ama azalan  $\sigma$ 'yı temsil eden ikinci ve üçüncü sütun ise tip II davranıştır.

Şekil 5.1 (a) için, kullanılan sistem parametrelerine göre hesaplanan kritik çizgilerin kolları ve bağlantı biçimleri üzerinde duruldu. Zira, Scott ve van Konynenburg [1, 2] ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırması, kritik noktaların bağlantı biçimleri ve üç faz çizgisinin mevcudiyetine göre oluşturulmuştur. Bu bağlamda, diğer şekiller de benzer şekilde yorumlanmış ve her bir şekil üzerinde faz davranış tipleri belirtilmiştir. Son bölüm olan sonuç ve tartışma kısmında, sistem parametreleri ve buna göre kritik noktaların bağlantı biçimleri tablo halinde özetlenmiştir. Bir teorik çalışma olan bu tezde, önemli olan faz davranış tipini belirlemektir; her bir davranış tipi için literatürde yüzlerce karışım çifti örnek verilebilir ki genel bilgiler kısmında bahsedilmiştir.

Burada, şekiller arasındaki bariz farklılıkları belirtmek adına belirtmekte fayda vardır ki Şekil 5.1 (b)'nin ikinci satırı ve üçüncü satırındaki şekillere dikkat edilirse ilki van Laar noktası içeriyor olup tip II'den tip III'e geçiş noktasıyken ikinci bahsedilen ise  $P-T$

düzleminde van Laar noktası gibi görünse de bunun sadece izdüşümden dolayı olduğu  $T-x$  düzleminde bakınca açıkça gözükür. Diğer bir husus ise seçilen sistem parametresine göre ter tiplerin gözlenmesidir ki bu tiplerde verilen sıcaklık ve basınç değerleri için bileşen 1 ve bileşen 2'nin kritik noktalarının yer değiştirdiği görülür.



## 6. BÖLÜM

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tezde amacımız, Gençaslan ve Keskin tarafından geliştirilen yeni bir modeli [45, 46] kullanarak, eşit olmayan büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımların global gaz davranışlarını farklı molekül büyüklük faktörleri için, van Laar noktası ve civarında inceleyip bu özel nokta ve civarında başka faz davranış tiplerinin olup olmadığını birleştirilmiş basınç-sıcaklık-yoğunluk düzleminde araştırmaktır. Ayrıca, enerji parametreleri uzayında çok çok dar bir bölgede gerçekleşen tip IV\* faz davranışını araştırmaktır.

Önce karışım sisteminin serbest enerji ifadesi yazılarak analitik hesaplamalar yapıldı. Sonra uygun bir bilgisayar program geliştirilerek kritik çizgiler için nümerik hesaplamaları yapıldı. Kritik çizgiler, bileşen 1 ve bileşen 2'nin mol kesirlerinin (sırayla  $x_1$  ve  $x_2$ ) fonksiyonu olarak elde edildikten sonra bu değerler kullanılarak basınç  $P$  ve  $T$  değerleri hesaplandı. Elde edilen nümerik değerler, uygun bir grafik programına aktarıldı  $P-T$  ve  $T-x$  düzleminde faz diyagramları çizildi ve bunlar birleştirilmiş  $P-T-x$  düzleminde sunuldu. Molekül büyüklük faktörlerinin, yani  $r_1$  ve  $r_2$ 'nin değişik değerleri ve enerji parametrelerinin  $w_1 = 1$ ,  $w_2 = 2,884550237 + \Delta w$ ,  $w_0 = 0,4877574910$  değerleri için elde edilen faz diyagramlarının davranışı Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre tartışıldı. Burada belirtmelidir ki  $\Delta w = 0$  alındığında eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımlar için, yani  $r_1 = r_2 = 1$  van Laar noktası elde edilir. Özetle  $\Delta w$  parametresi, van Laar noktasından ne kadar uzaklaşıldığını gösterir. Öte yandan  $\sigma$ , van der Waals denklemindeki  $b$  parametresine tekabül eder. Faz diyagramları,  $\Delta w$ 'nin farklı değerleri için ve  $\sigma = 1,0$  ;

$\sigma = 0,8$  ve  $\sigma = 0,2$  'nin her bir değeri için farklı  $r_1$  ve  $r_2$  molekül büyüklük faktörleri için hesaplandı ve sonuçlar Tablo 6.1a ve b'de olduğu gibi özetlenebilir.

**Tablo 6.1a.** Molekül büyüklük faktörlerinin, yani  $r_1$  ve  $r_2$  'nin değişik değerleri ve enerji parametrelerinin  $w_1 = 1$ ,  $w_2 = 2,884550237 + \Delta w$ ,  $w_0 = 0,4877574910$  değerleri için elde edilen faz diyagramlarının Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre durumu.

$\sigma$	$r_1$	$r_2$	$C_1 - C_2$	$C_1 - C_v$	$C_2 - C_0$	$C_0 - C_v$	Tip	
$\Delta w = 0,441011194$								
1,0	1,00	1,00	√			√	II	
	1,00	1,10					IV	
	1,00	1,12		√	√		III	
0,8	1,00	1,00	√			√	II	
	1,00	1,10	√			√	II	
	1,00	1,12	√			√	II	
0,2	1,00	1,00	√			√	II	
	1,00	1,10	√			√	II	
	1,00	1,12	√			√	II	
$\Delta w = -0,368150022$								
1,0	1,00	1,00	√			√	II	
	1,00	1,09	van Laar noktası					
	1,00	1,10		√	√		III	
0,8	1,00	1,00	√			√	II	
	1,00	1,09	√			√	II	
	1,00	1,10	√			√	II	
0,2	1,00	1,00	√			√	II	
	1,00	1,09	√			√	II	
	1,00	1,10	√			√	II	
$\Delta w = -0,368150022$								
1,0	1,01	1,00		√	√		III	
	1,13	1,00	van Laar noktası					
	1,14	1,00	√			√	II	
0,8	1,01	1,00	√			√	II	
	1,13	1,00	√			√	II	
	1,14	1,00	√			√	II	
0,2	1,01	1,00	√			√	II	
	1,13	1,00	√			√	II	
	1,14	1,00	√			√	II	

Tablo 6.1b. Tablo 6.1a'nın devamı.

$\sigma$	$r_1$	$r_2$	$C_1-C_2$	$C_1-C_w$	$C_2-C_0$	$C_0-C_w$	Tip	
$\Delta w = 0,664466572$								
1,0	1,00	1,00					IV	
	1,00	1,06		√	√		III	
	1,06	1,00	√			√	II	
0,8	1,00	1,00	√			√	II	
	1,00	1,06	√			√	II	
	1,06	1,00	√			√	II	
0,2	1,00	1,00	√			√	II	
	1,00	1,06	√			√	II	
	1,06	1,00	√			√	II	
$\Delta w = -2,497943359$								
1,0	1,00	1,00					Ters III	
	1,00	1,50	van Laar noktası					
	1,00	1,56	√			√	Ters II	
0,8	1,00	1,00	√			√	Ters II	
	1,00	1,50	√			√	Ters II	
	1,00	1,56	√			√	Ters II	
0,2	1,00	1,00	√			√	Ters II	
	1,00	1,50	√			√	Ters II	
	1,00	1,56	√			√	Ters II	
$\Delta w = -2,602774894$								
1,0	1,00	1,00					Ters IV	
	1,00	1,06	√			√	Ters II	
	1,06	1,00					Ters III	
0,8	1,00	1,00	√			√	Ters II	
	1,00	1,06	√			√	Ters II	
	1,06	1,00	√			√	Ters II	
0,2	1,00	1,00	√			√	Ters II	
	1,00	1,06	√			√	Ters II	
	1,06	1,00	√			√	Ters II	

Sonuç olarak, elde edilen karışım sisteminin faz diyagramları, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre tip II-III ve IV davranışları sergiledikleri görülmüştür. Molekül büyüklük faktörlerinin muhtelif değerlerine göre ise tip IV üzerinden tip II-III faz geçişi; van Laar noktası üzerinden tip II-III ve tip III-II geçişi; tip III üzerinden tip IV-II faz geçişi gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, ters (invers) van Laar noktası üzerinden ters tip III-II geçişi ve ters tip III üzerinden ters IV-II faz

geçiş mekanizmasının meydana geldiği görülmüştür. Enerji parametreleri uzayında çok çok dar bir alanda gözlemlenebildiği için (bkz. Şekil 3.24) Tip IV\* faz davranış tipi, oldukça zaman alıcı hesaplamalarımıza karşın elde edilememiştir.

Tezde bulunan sonuçlar, Türk Fizik Derneği 32. Uluslararası 2016 kongresinde sunulacaktır. Ayrıca sonuçlar, bu teze paralel olan ancak faz diyagramlarının molekülleri ( $x_1 - x_2$ ) düzleminde hesaplanıp sergilendiği grubumuzdan başka bir arkadaşın (İdris Yasin Şeker) yüksek lisans tez çalışması ile birleştirilerek bir makale basım için gönderilmiştir.

Bu tezde kullanılan modelin, enerji parametreleri uzayında, kalkan bölgesi (shield region) denilen bölgede, yani özellikle tip VI faz davranışının sergilendiği ve kapalı kritik döngülerin rastlanıldığı bölgedeki performansı, gelecekteki araştırmamıza değer bir çalışma olacaktır. Zira, bu tip faz diyagramları da moleküller arası etkileşmelerin muhtevası hakkında önemli bilgiler içerir.

## KAYNAKLAR

1. R. L. Scott, P. H. van Konynenburg, Static properties of solutions van der Waals and related models for hydrocarbon mixtures, **Discuss. Faraday Soc.** **49**, 87, 1970.
2. P. H. van Konynenburg and R.L Scott, Critical phenomena and phase equilibria in binary van der Waals mixtures, **Phil. Trans. A** **298**, 495, 1980.
3. J. S. Rowlinson, F. L. Swinton, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths Monographs in Chemistry, London, 1982.
4. D. Furman, S. Dattagupta and R. B. Griffiths, Global Phase Diagram For Three-Component Model, **Phys. Rev. B** **15**, 441, 1977.
5. D. Furman and R. B. Griffiths, Global Phase Diagram For Three-Component Model, **Phys. Rev. A** **17**, 1139, 1978.
6. V. A. Mazur, L. Z. Boshkov, V. G. Murakhovsky, Global phase behavior in binary Lennard-Jones mixtures, **Phys. Lett. A** **104**, 415, 1984; V. A. Mazur, L. Z. Boshkov, V. B. Fedorov, Phase equilibria in 2-component Lennard-Jones systems, **Dokl. Akad. Nauk SSSR** **282**, 137, 1985.
7. Z. Boshkov, V. A. Mazur, Phase equilibria and critical lines of Lennard-Jones molecules in binary-bixtures, **Russ. J. Phys. Chem.** **60**, 29, 1986; L.Z. Boshkov, On the description of phase diagrams of two component mixtures with a closed domain of demixing based on the one-fluid of an equation of state, **Dokl. Akad. Nauk SSSR.** **294**, 901, 1987.
8. P.H.E. Meijer, The van der Waals Equations of State Around the van Laar Point, **J. Chem. Phys.** **90**, 448, 1989.
9. P. H. E. Meijer, M. Napiorkowski, The 3-state lattice gas as model for binary gas liquid systems, **J. Chem. Phys.** **86**, 5771, 1987; P. H. E. Meijer, Soc. Fr. de Chimie, Int. Symp. on Supercritical Fluids, Oct. 17–19, Nice, M. Perrut, Ed. 1, 239, 1988; P. H. E. Meijer and I. L. Pegg, Structure of the critical lines for the lattice gas model, **Physica A** **174**, 391, 1991; P. H. E. Meijer, A. H. M. Levelt and B. R. Miller, Analysis of the critical line net- work for the Van der Waals equation at the Van Laar Point, **J. Stat. Phys.** **71**, 299, 1993.
10. P. H. E. Meijer, M. Keskin and I. L. Pegg, Critical lines for a generalized three state binary gas-liquid lattice model, **J. Chem. Phys.** **88**, 1976, 1988; Erratum: **J. Chem.**

- Phys.** **90**, 3408, 1989.
11. P. H. E. Meijer, I. L. Pegg, J. Aronson and M. Keskin, The critical lines of van der Waals equation for binary mixtures around the van Laar point, **Fluid Phase Equilibria** **58**, 65, 1990.
  12. P. H. E. Meijer, Influence of the chain-length of long molecules on the equation of state in binary gas-liquid mixtures, **J. Stat. Phys.** **53**, 543, 1988.
  13. P. H. E. Meijer, Study of the critical line and its double point in the intermediate Model, **Physica A** **152**, 359, 1988.
  14. M. Keskin, M. Gençaslan and P. H. E. Meijer, Evaluation and comparison of critical lines for various models of gas-liquid binary systems, **J. Stat. Phys.** **66**, 885, 1992 .
  15. P. H. E. Meijer, I. L. Pegg and M. Keskin, Analysis of the critical lines for a binary gas-liquid mixture using a modified lattice-gas models, **J. of Supercritical Fluids** **5**, 199, 1992.
  16. J. A. Schouten, C.A. ten Seldam, N.J. Trappeniers, The two component lattice-gas model, **Physica** **73**, 556, 1974.
  17. U. K. Deiters and I. L. Pegg, Systematic investigation of the phase behaviour in binary fluid mixtures. Part I. Calculations based on the Redlich-Kwong equation of state, **J. Chem. Phys.** **90**, 6632, 1989.
  18. T. Kraska and U. K. Deiters, Systematic investigation of the phase behavior in binary fluid mixtures. II. Calculations based on the Carnahan–Starling–Redlich–Kwong equation of state, **J. Chem. Phys.** **96**, 539, 1992
  19. A. van Pelt, C. J. Peters and J. de Swaan Arons, Liquid-liquid immiscibility loops with the simplified-perturbed-hard-chain theory, **J. Chem. Phys.** **95**, 7569, 1991; A. van Pelt, P. H. E. Meijer, C. J. Peters and J. de Swaan Arons, Mathematical double points according to the simplified-perturbed-hard-chain theory, **J. Chem. Phys.** **99**, 9920, 1993.
  20. I. Nezbeda, J. Kolafa and W. R. Smith, Global phase diagrams of binary mixtures Systematic basis for describing types of phase equilibrium phenomena, **J. Chem. Soc., Faraday Trans.** **93**, 3073, 1997.
  21. J. Kolafa, I. Nezbeda, J. Pavlicek and W. R. Smith, Global phase diagrams of model and real binary fluid mixtures: Lorentz-Berthelot mixture of attractive hard spheres, **Fluid Phase Equilib.** **146**, 103, 1998.

22. J. Kolafa, I. Nezbeda, J. Pavlicek and W. R. Smith, Global phase diagrams of model and real binary fluid mixtures. Part II. Non-Lorentz-Berthelot mixture of attractive hard spheres, **Phys. Chem. Chem. Phys.** **1**, 4233, 1999.
23. R. L. Scott, Van der Waals-like global phase diagrams, **Phys. Chem. Chem. Phys.** **1**, 4225, 1999.
24. A. Bolz, Comparative evaluation of global phase diagrams, Ph. D. Thesis, Ruhr Universitat Bochum, Germany, 1992.
25. M. Bluma and U. K. Deiters, A classification of phase diagrams of ternary fluid systems, **Phys. Chem. Chem. Phys.** **1**, 4307, 1999.
26. J. L. Wang, G. W. Wu and R. J. Sadus, Closed-loop liquid-liquid equilibria and the global phase behaviour of binary mixtures involving hard-sphere + van der Waals interactions, **Molecular Physics** **98**, 715, 2000.
27. S. E. Quiñones-Cisneros, Barotropic Phenomena in Complex Phase Behaviour, **Phys. Chem. Chem. Phys.** **6**, 2307, 2004.
28. M. Cismondi and M. L. Michelsen, Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid-liquid-vapour equilibrium in binary mixtures, **J. of Supercritical Fluid** **39**, 287, 2007.
29. D. Woywod and M. Schoen, Topography of phase diagrams in binary fluid mixtures: A mean-field lattice density functional study, **Phys. Rev. E** **73**, 011201, 2006
30. K. S. Patel and A. K. Sunol, Automatic generation of global phase equilibrium diagrams for binary systems from equations of state, **Computers and Chemical Engineering** **33**, 1793, 2009.
31. M. Gençaslan, Y. Yılmaz and A. Yılmaz, Analysis of the closed critical loops in the phase diagrams for a binary gas-liquid mixture using a modified lattice-gas model, **Int. J. Mod. Phys. B** **24**, 6259, 2010.
32. O. H. Scalise and D. Henderson, On the fluid phase behaviour of fluid binary mixtures using the Yukawa fluid molecular model, **Fluid Phase Equilib.** **293**, 59 2010
33. R. Privat and J. N. Jaubert, Classification of global fluid-phase equilibrium behaviors in binary systems, **Chemical Engineering Research and Design** **91**, 1807, 2013.
34. M. Gençaslan, M. Keskin and P. H. E. Meijer, The Schouten et al. Model Applied to

- Polymer Mixture Solutions, **Physica A** **216**, 397, 1995.
35. M.Keskin, M.Gençaslan and P.H.E.Meijer, Evaluation and Comparison of Critical Lines for Various Models of Gas-Liquid Binary Systems **J. Stat. Phys** **66**, 885, 1992.
  36. M.Gençaslan, M.Keskin and P.H.E.Meijer, Polimer Karışım Sistemlerinin Kritik Davranışlarının İncelenmesi İçin Geliştirilen Yeni Bir Model, Türk Fizik Derneği 15. Ulusal Kongresi, 26-29 Eylül, 1995, Kaş-ANTALYA; TFD-15 Bildiri Özetleri,150, 1995.
  37. M.Gençaslan, M.Keskin and P.H.E. Meijer, Model for Describing the Critical Behaviour of Polymer Mixture Solutions, 2.İstatistik Günleri, 13-14 Temmuz 1995, İ.T.Ü. İSTANBUL; **Turkish Journal of Physics** **20**, 86, 1996.
  38. M.Gençaslan and M.Keskin, Critical Lines and Phase Equilibria In Polymer Mixture Solutions, **Turkish Journal of Physics** **21**, 82, 1997.
  39. M.Keskin and M.Gençaslan, Investigation of the Phase Behaviour in a Compressible Polymer –Solvent System Using the Full Tompa Model, **J. Chem. Phys.** **108**, 6042, 1998.
  40. M.Gençaslan and M.Keskin, A Generalization of the Three State Binary Gas-Liquid Lattice Models and Analysis of Their Critical Lines, **Physica A** **293**, 28, 2001.
  41. M. Gençaslan and M. Keskin, Global phase diagrams for a compressible polymer-solvent system using the full Tompa model, **J. Chem. Phys.** **131**, 244112, 2009.
  42. M. Gençaslan, Y. Bilgin and M., Systematic investigation of the global phase behavior in polymer mixtures in the pressure-temperature plane, **J. Chem. Phys.** **133**, 234112, 2010.
  43. M. Gençaslan, Y. Bilgin and M., Systematic investigation of the global phase behavior in polymer mixtures in the density-density plane, **Fluid Phase Equilibria** **301**, 191, 2011.
  44. M. Gençaslan, P.H.E. Meijer, M. Keskin and A.H.L. Levelt, Closed Critical Loops in Phase Diagrams, **J. Supercritical Fluids** **7**, 107, 1994.
  45. M.Gençaslan and M., 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, 2012.
  46. M.Gençaslan and M. Keskin, 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, 2016. DOI: 10.1016/j.physa.2016.03.114
47. W. J. Moore, Physical Chemistry, Fifth Edition, William Clowes (Beccles) Limited, Beccles and London, 1981.
  48. A. W. Adamson, Understanding Physical Chemistry, Third Edition, The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1980.
  49. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, London, 1963, Bölüm 12.
  50. L. D. Landau, E. M. Lifshitz, Statistical Physics, Third Edition, Pergamon Press, Bölüm 2 ve 9, Oxford, 1980.
  51. C. M. Knobler and R. L. Scott, Multicritical Points in Fluids in Mixtures: Experimental Studies, In: C. Domb and J. L. Lebowitz (Editors), Phase Transitions and Critical Phenomena, Academic Press, vol. 9, Bölüm 2, 163, 1984.
  52. C. J. Peters, M. P. W. M. Rijkers, J. L. de Roo, J. De Swaan Arons, Phase equilibria in binary mixtures of near-critical propane and poly-aromatic hydrocarbons, **Fluid Phase Equilibria** **52**, 373, 1989.
  53. A. van Pelt, 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, 1992.
  54. Th. W. de Loos, H.J. van der Kooi and P.L. Ott, Vapor-Liquid Critical Curve of the System ethane+2-methylpropane, **J. Chem. Eng.** **31**, 166, 1986.
  55. E. J. Partington, J. S. Rowlinson and J. F. Weston, The Gas Liquid Critical Temperatures of Binary Mixtures, **Trans. Faraday Soc.** **56**, 479, 1960.
  56. C. P. Hicks and C. L. Young, Critical Temperatures of Mixtures of Quasi-Spherical Molecules, **Trans. Faraday Soc.** **67**, 1605, 1971.
  57. C. P. Hicks and C. L. Young, Critical Temperatures of Mixtures of Quasi-Spherical Molecules, **Trans. Faraday Soc.** **67**, 1598, 1971.
  58. A. Kreglewski and W. B. Kay, The Critical Constant of Conformal Mixtures, **J. Phys. Chem.** **73**, 3359, 1969.
  59. S. C. Pak and W. B. Kay, The Critical Properties of Binary Hydrocarbon Systems, **Ind. Eng. Chem. Fundam** **11**, 255, 1972.
  60. W. B. Kay and G. M. Rambousek, Liquid-Vapor Equilibrium Relations in Binary

- Systems. Propan - Hydrogen Sulfide Systems, **Ind. Eng. Chem.** **45**, 221, 1953.
61. W. B. Kay, P-T-x Diyagrams in the Critical Region. acetone-n-alkane Systems, **J. Phys. Chem.** **68**, 827, 1964.
  62. Th. W. Loos, W. Poot and J. de Swaan Arons, Vapor Liquid Equilibria and Critical Phenomena in meyhanol+n-alkane Systems, **Fluid Phase Equilibria** **42**, 209, 1988.
  63. J. R. Noles, J. A. Zollweg and W. B. Streett, Vapor – Liquid Equilibrium in the Associating System Dimethyl Ether-Sulfur Dioxide, Presented in the AIChE 1989 Annual Meeting, San Francisco, 1989.
  64. W. J. Gaw and F. L. Swinton, Occurence of Double Azeotropi in the Binary Systems hexaflourobenezene+benzene, **Nature** **212**, 283, 1966.
  65. W. J. Gaw and F. L. Swinton, Thermodynamic Properties of Binary Mixtures Containing hexaflourobenezene, **Trans. Soc.** **64**, 2023, 1968.
  66. A. P. Schmidt and H. Schwarz, Phase Equilibrium Measurement in Binary System of 2,6-dimethylpyridine and 2-, 3- or 4- methylpyridine and of hexaflourobenezene and benzene, Annual Meeting AIChE, Washington D. C. , 1988.
  67. G. M. Schneider, Druckeinflup Auf Die Entmischung Flüssinger Systeme. II. Löslichkeit von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in methylpyridinen und methylpiperidinen, **Z. Phys. Chem. NF.** **39**, 187, 1963.
  68. G. M. Schneider, Druckeinflup Auf Die Entmischung Flüssinger Systeme. IV. Entmischung Flüssiger n-Alkan-CO<sub>2</sub>-Systeme bis -60° und 1500 bar' Messungen zum Problem der sog. Entmischung in der Gasphase Ber. Bunsenges. **Phys. Chem.** **70**, 10, 1966.
  69. A. Zawissa, High-Pressure Liquid-Vapour Equilibra, Critical State and p(V<sub>m</sub>,T,x) to 448.15 K and 4.053 Mpa for {xC<sub>5</sub>H<sub>14</sub>+(1-x)CH<sub>3</sub>OH}, **J. Chem. Thermodynamics** **17**, 941, 1985.
  70. E. Brunner, Fluid Mixtures at High Pressures II. Phase Separation and Critical Phenomena of ethane+n-alkanol and of ethane+methanol and of propan+methanol, **J. Chem. Thermodynamics** **17**, 871, 1985.
  71. Z. Alwani and G. M. Schneider, Fluid Mixtures at High Pressures. Phase Separation and Critical Phenomena in Binary Mixtures of a Polar Component with Supercritical carbon dioxide, ethane and ethane up to 1000 bar, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem.** **80**, 1310, 1976.

72. J. de Swaan Arons and G.A.M. Diepen. Gas-Gas Equilibria, *J. Chem. Phys.* **44**, 2322, 1966.
73. J. A. Schouten, Phase Equilibria in Binary Systems at Very High Pressures, **Physics Reports** **172**, 33, 1989.
74. E. Brunner, Fluid Mixtures at High Pressures. IX. Phase Separation and Critical Phenomena in (n-alkane+water) Mixtures. **J. Chem. Thermodynamics** **22**, 335, 1990.
75. A. J. Devenport, J. S. Rowlinson and G. Saville, Solution of Three Hydrocarbons and Liquid Methane, **Trans. Faraday Soc.** **62**, 322, 1990.
76. van der Sten, Th. W. Loos and J. de Swaan Arons, The Volumetric Analysis and Prediction of Liquid-Liquid Equilibria in Certain carbon dioxide+n-alkane Systems, **Fluid Phase Equilibria** **51**, 353, 1989.
77. G. M. Schneider, Druckeinfluß auf die Entmischung Flüssiger Systeme. I. Geschlossene Mischungslücken bis 5000 bar, **Z. Phys. Chem. NF.** **37**, 333, 1963.
78. J. van Laar, An Exact Expression for the Course of the Spinodal Curves and Their Plait Points for All Temperatures, in the Case of Mixtures of Normal Substances, **Proc. Sect. Sci. Kon. Akad. Wetensch.** **7**, 646, 1905.
79. J. J. van Laar, On the Shape of the Plait Point for Mixtures of Normal Substances, **Proc. Sect. Sci. Kon. Akad. Wetensch. B**, 1905.
80. E.A. Guggenheim, *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
81. P..J. Flory, Thermodynamics of high polymer solutions, **J. Chem. Phys.** **10**, 51, 1942.
82. H. Tompa, Phase relationships in polymer solutions, **Trans. Faraday Soc.** **45**, 1142, 1949.
83. K.Solc, L.A. Kleintjes, R. Koningsveld, Multiphase Equilibria in Solutions of Polydisperse Homopolymers. 3. Multiple Critical Points, **Macromolecules** **17**, 573, 1984.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: Rabiye ŞENTÜRK

Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 28 Ağustos 1989, Sivas

Medeni Durumu: Bekar

Tel: 0553 2707948

Email: sntrk\_rb@hotmail.com

Yazışma Adresi: : Erciyes Üniversitesi

Fen Fakültesi, Fizik Bölümü

38039 Kayseri – TÜRKİYE

### EĞİTİM

Derece	Kurum	Mezuniyet Tarihi
Lisans	Bozok Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi,	2011
Lise	Şarkışla Lisesi, SİVAS	2007

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görev
2012-2013	Analiz Eğitim Kurumları	Fizik Öğretmeni
2012-2014	Garanti OSGB	İş Güvenliği Uzmanı
2015-2016	Aytek OSGB	İş Güvenliği Uzmanı
2016-	Eczacıbaşı OSGB	İş Güvenliği Uzmanı

### YABANCI DİL

İngilizce