T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

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

Tezi Hazırlayan
İdris Yasin ŞEKER

Danışman
Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Yüksek Lisans Tezi

Ağustos 2016
KAYSERİ

T.C.
ERCİYES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

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

Tezi Hazırlayan
İdris Yasin ŞEKER

Danışman
Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Yüksek Lisans Tezi

Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Birimi Tarafından FYL-2015-5907 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: İdris Yasin ŞEKER

İmza 

YÖNERGEYE UYGUNLUK

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

Tezi Hazırlayan

İdris Yasin ŞEKER

Danışman

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Fizik Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Prof. Dr. Mustafa Gençaslan danışmanlığında **İdris Yasin ŞEKER** tarafından hazırlanan **"Eşit Olmayan Büyüklükte Moleküllerden Oluşan İkili Gaz-Sıvı Karışımların Yoğunluk-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 2016/38-17 sayılı kararı ile onaylanmıştır.

T.C.
29 / 08 / 2016
.....
Prof. Dr. Mehmet AKKURT
Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

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

Tez çalışması süresince FYL-2015-5907 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 YOĞUNLUK-YOĞUNLUK DÜZLEMİNDE GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI

İdris Yasin ŞEKER
Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksel Lisans Tezi, Ağustos 2016
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

ÖZET

Global faz kavramı, gaz-sıvı karışımların hem teorik hem de deneysel incelemeleri için çok değerli bilgiler sağlar. Bu tür çalışmalar, faz diyagramının karakter değişimini ilgilendiren başlıca faz geçiş mekanizmasına ışık tutar. Eğer bir karışımın kritik çizgileri ve global faz diyagramı ile ilgilenilirse sistemin durumum denklemine ihtiyaç vardır. Bu tezde, eşit olmayan büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımların kritik çizgileri ve global faz davranışlarını van Laar noktası ve civarında, modife edilmiş van der Waals durum denklemini kullanarak sergiledik 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. Kritik çizgiler, bileşen 1 ve bileşen 2 moleküllerinin yoğunluklarının bir fonksiyonu olarak hesaplandı ve bu yüzden faz diyagramları yoğunluk-yoğunluk düzleminde sunuldu ve tartıştık. Ayrıca kritik çizgilerin, van Laar noktası ve civarında birbirine bağlanış biçimleri Scoot ve van Konynenburg ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışıldı. 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 üzeriden 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 DENSITY-DENSITY PLANE FOR UNEQUAL SIZE MOLECULES IN A BINARY GAS-LIQUID MIXTURE

İdris Yasin ŞEKER
Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences
M. Sc. Thesis, August 2016
Thesis Supervisor: Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

ABSTRACT

The concept of a global phase diagram has proved very valuable in both theoretical and experimental studies of gas-liquid mixtures. This type of work sheds light on the essential transition mechanism involved in the change of character of phase diagram. If one interested in the critical lines and global phase diagrams of a mixture, an equation of state of the system is needed. In this thesis, we present the global phase diagrams for an unequal size of molecules in a binary gas-liquid mixture around the van Laar point 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. We calculate the critical lines as a function of the density of component 1 molecules and the density of component 2 molecules; hence the phase diagrams are presented and discussed in the density-density plane. We also discuss the connectivity of critical lines at the van Laar point and its vicinity according to the Scott and van Konynenburg binary gas-liquid classifications. We found that our plots show a 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

:

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

x : Konsantrasyon (mol-kesri)

P_1 : Çözücünün (bileşen 1'in) gerçek buhar basıncı

P_1^0 : Saf çözücünün buhar basıncı

n_1 : Bileşen 1' in çözeltideki mol sayısı

n_2 : Bileşen 2' nin çözeltideki mol sayısı

$\Delta\Gamma$: Ağırlık faktörü

S : Entropi

Ψ_1 : Çözücü konsantrasyonu

Ψ_2 : Çözünen konsantrasyonu

ΔH : Karışma entalpisi

E : Sistemin enerjisi

F : Helmholtz serbest enerjisi

H : Entalpi (ısı fonksiyonu)

G : Gibbs serbest enerjisi

Λ_i : Sistemin durumunun bazı fonksiyonları

N : Parçacık sayısı

μ : Kimyasal potansiyel

T : Fazların ortak sıcaklığı

P : Fazların ortak basıncı

r : Faz sayısı

U : İç enerji

w_1 : Bileşen 1 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametresi

w_2 : Bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametresi

w_{12} : Bileşen 1 ve bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerji parametresi

r_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

ρ : Yoğunluk

C_1 : Saf bileşen 1'in kritik noktası

C_2 : Saf bileşen 2' nin kritik noktası

C_0 : Boşluklardan arınmış örgü noktası

C_u : Kritik çizginin kararsız kolu

C_L : van Laar noktası

ÇİZELGELER LİSTESİ

ŞEKİLLER LİSTESİ

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. Yine, sağa doğru σ değerleri azalmaktadır.

1. BÖLÜM

GİRİŞ

1.1. İkili Gaz-Sıvı Karışımların Global Faz Davranışları Konu Seçim Nedeni

Karışımların, bilhassa kritik ve süperkritik bölgedeki faz davranışlarının bilinmesi gerekliliği, bilimsel ve teknolojik uygulamalar açısından pek çok alanda çok önemlidir. Süperkritik akışkan çıkarımı (Supercritical Fluid Extraction), süperkritik akışkan kromotografisi (Supercritical Fluid Chromotogphy) tekniklerinin gelişmesiyle yağ ve akaryakıt endüstrisinde, bazı endüstriyel yüksek basınç işlemlerinde, hidrotermal sentezler için jeoloji ve mineralojide hayati önemdedir. Özellikle, yüksek basınç altındaki gaz-sıvı karışımlarının fizikokimyasal özellikleri, üzerinde pek çok çalışma yapılan bir alandır. Karışımların farklı alanlarda kullanılmasıyla birlikte karışım sistemlerinin faz geçişlerinin anlaşılması büyük önem kazanmıştır. Eldeki karışım sisteminin faz dengelerinin ve faz geçişlerinin incelenebilmesi için sistemin durum denkleminin yazılması gerekir. Bu durum denklemi, yani model kullanılarak, sistemin kritik çizgileri hesaplanır ve bu çizgilerin topolojisine göre de sistemin global faz davranışları incelenir. Ancak, ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarının izahı için günümüze kadar çok sayıda durum denklemi kullanılmış olmasına rağmen bu konudaki çalışmalar halen devam etmektedir. Zira, çok sayıdaki bu durum denklemleri, özellikle kritik ve süperkritik bölgedeki karışımların global faz davranışlarını açıklamak için hala tam tatminkar değildir.

Bu tezde ise, eşit olmayan büyüklükteki moleküllerden müteşekkil ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarını izah etmek için, Gençaslan ve Keskin [1] tarafından geliştirilen yeni bir model kullanılacaktır. Bu yeni model, polimer karışım sistemlerinin kritik faz davranışlarını açıklamak için daha önce yine Gençaslan ve

arkadaşları tarafından [2, 3] modife edilmiş Tompa modeli ve van der Waals durum denkleminin birleştirilmesiyle ortaya çıkar.

1.2. İkili Gaz-Sıvı Karışımların Global Faz Davranışlarıyla İlgili Yapılan Çalışmalar

Bu yüzyılın başlarında, elektrolit olmayan sıvılar ve bunların karışımlarının gaz-sıvı, sıvı-sıvı ve hatta gaz-gaz faz ayrışmaları deneysel olarak gözlendiği halde, teorik olarak incelenmeleri konusunda kapsamlı çalışmalara halen ihtiyaç duyulmaktadır. Zira, teorik olarak bu faz ayrışmaları ve bunların ara geçişleri kritik çizgiler ile tespit edilebilmektedir. Fakat kritik çizgileri elde etmek için gerekli denklemlerin çözümü çok zor olmaktadır. Son zamanlarda hızlı ve modern bilgisayarların yaygınlaşması ile de bu alandaki teorik çalışmalar hızlanmıştır. Dikkate değer ilk çalışma Scott ve van Konynenburg [4, 5] tarafından yapılmış ve bu araştırmacılar ikili sıvı karışımların kritik çizgilerini ve faz geçişlerini van der Waals durum denklemi ile incelemişlerdir. Sonuçta, *P-T* düzleminde beş tip faz diyagram sınıflandırması yapmışlardır.

Furman ve arkadaşları [6, 7], örgü-gaz modeli ile van der Waals durum denklemini birleştirerek ikili gaz-sıvı karışımların kritik faz davranışlarını global olarak incelemişlerdir. Neticede yeni faz davranış tipleri keşfetmişlerdir. Bu davranış tipleri, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasının alt sınıflarına girmektedir. Daha sonra Rowlinson [8], Scott ve van Konynenburg'un esasen beş grupta yaptığı sınıflandırmanın altı ana grup olduğunu öne sürdü ve literatürlerde bu haliyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Mazur ve arkadaşları [9, 10], Boshkov ve Mazur [11]; Boshkov [12], Lennard-Jones molekülleri için Ree durum denklemini kullandılar. Bu araştırmacılar, eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımların global faz diyagramlarını incelediler ve sonuçta Scott ve van Konynenburg [4, 5] sınıflandırmasına yeni alt sınıflar ilave ettiler. Meijer ve çalışma arkadaşları [13-17] simetrik örgü-gaz, van der Waals örgü gazı [18-20] ve polimer çözeltiler için Tompa modelinin [2, 13, 21] global faz davranışlarını incelediler. Gençaslan, Keskin ve Meijer [3], polimer çözeltiler için Flory-Huggins teorisini ve örgü-gaz modelini birleştirerek polimer-polimer karışımların faz davranış tipleri arasındaki farkı görmek için Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasını kullandılar. Sengers [22], van der Waals durum denklemini van Laar

noktasında kullanarak, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasında görülen Tip IV davranışının elde edilişini detaylıca vermektedir. Global faz davranışlarının sistematik incelemeleri, Deiters ve Pegg [23], Kraska ve Deiters [24] tarafından yapıldı. Deiters ve Pegg [23], Redlich-Kwong durum denklemini kullanarak tüm mümkün faz davranış tiplerini incelemişlerdir. Bunların incelemeleri yine, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına dayanır. Kraska ve Deiters [24] benzer hesaplamaları, Carnahan-Starling-Redlich-Kwong durum denklemi (CSRK) ile yapmışlardır. van Pelt [25, 26], Simplified-Pertubed-Hard-Chain Theory (SPHCT)'den çıkarılan durum denklemi ile ikili karışımların tüm davranış tiplerini incelemişlerdir. Gençaslan ve arkadaşları [27], üç durumlu örgü-gaz denklemini kullanarak, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasında Tip 6 faz diyagramında görülen kapalı kritik döngüleri incelemişlerdir. Gençaslan [28], yine bu kapalı kritik döngüleri polimer-polimer karışım sistemleri için hesaplamış ve zincir uzunluklarının kapalı kritik döngülere etkisini incelemiştir. Keskin ve Gençaslan [21], sıkıştırılabilir polimer-çözücü sistemlerinin faz davranışlarını açıklamak için full Tompa modelini; Gençaslan ve Keskin [29] ise üç durumlu ikili gaz-sıvı örgü modellerinin bir genelleştirmesini yapıp bu genelleştirilmiş durum denklemini kullanarak hem polimer karışım sistemleri için hem de elektrolit ve polarize olmayan ikili karışım sistemlerinin kritik faz diyagramlarını elde edip Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre tartışmışlardır. Gençaslan ve arkadaşları [30, 31], polimer-polimer karışım sisteminin global faz davranışlarını matematiksel çift nokta ve civarında değişik zincir uzunluğu faktörleri için sırayla Tompa modeli ve modife edilmiş Tompa modelini kullanarak kapsamlıca incelemişlerdir. Gerek Meijer ve arkadaşları ve gerekse Gençaslan ve arkadaşlarının sonuçları, zaman zaman mol-kesirleri ($x_1 - x_2$ düzlemi) düzleminde zaman zaman da basınç-sıcaklık ($P - T$ düzlemi) düzleminde ifade etmişlerdir.

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 [1] hem de birleştirilmiş $P^* - T^* - x$ düzleminde (burada, P^* ve T^* indirgenmiş basınç, sıcaklık ve $x = x_2 / (x_1 + x_2)$) incelemişlerdir [32]. 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 [3, 4] göre tartışmışlar ve bunların Tip I, II, III ve IV faz davranış tipleri sergilediklerini tespit etmişlerdir.

Bu tezde ise, eşit ve eşit olmayan büyüklükte moleküllü ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışları, van Laar noktası ve civarında kapsamlıca bir incelenmesi Gençaslan ve Keskin [1] tarafından geliştirilen yeni model kullanılarak, farklı molekül büyüklük faktörleri için, karışımı oluşturan bileşenlerin mol kesirleri düzleminde yapılacaktır. 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 aşikârdır.

Bu giriş bilgilerinden sonra Bölüm 2'de karışımlar hakkında genel bilgiler verilecektir. Bölüm 3'te kritik çizgiler ve ikili gaz-sıvı karışımların gaz-sıvı karışımlarının global faz diyagramlarının genel bir görünümüne yer verilecektir. Bu kısımda Scott ve van Konyenburg tarafından yapılan ikili gaz-sıvı karışımlarının global faz diyagramlarının sınıflandırılması anlatılacak yani altı ana faz davranış tipi birer alt başlık halinde verilecektir. Ayrıca, faz diyagramlarında çift kritik uç nokta, matematiksel çift nokta ve üçlü kritik nokta gibi özel noktalar hakkında bilgi verilecektir. Bölüm 4'te üç durumlu ikili karışımların global faz davranışlarını elde etmek için kullanılan bazı durum denklemlerinden bahsedilecektir. Bölüm 5' de ise, yeni model kullanılarak, eşit olmayan büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımların global faz diyagramları, farklı molekül büyüklük faktörleri için, van Laar noktası ve civarında mol kesirleri düzleminde elde edilecek ve değerlendirilmesi yapılacaktır. Son bölümde, yani Bölüm 6'da sonuç ve tartışma yer alacaktır.

2. BÖLÜM

KARIŞIMLAR

2.1. Karışımlar

Birden fazla maddenin, kimyasal özellikleri değişmeyecek şekilde bir araya gelmesiyle oluşan madde topluluğuna karışım denir. Karışımı oluşturan maddeler ise bileşen olarak adlandırılır. Bu bileşenler, bileşik veya element olabilir. Belli bir kimyasal formüle sahip olan ve bu formüle uygun şekilde saf olarak elde edilebilen maddelere karışım içinde birer bileşen adı verilir. Örneğin, sodyum bromür ile su karışımında Na^+ ve Br^- iyonlarının yanında H_2O molekülleri de vardır. Tanecik türünün üç olmasına rağmen; Na^+ ve Br^- iyonları ayrı ayrı saf olarak elde edilemediğinden birer bileşen değil de ikisinin birden oluşturduğu ve saf olarak elde edilebilen NaBr bir bileşen olduğundan karışım, üç değil de iki bileşenlidir. Sabit oranlar ve katlı oranlar kanunları, yalnızca, bileşiklerin elementlerden oluşumu ile alakalı olup karışımların oluşumları ile hiçbir ilgileri yoktur.

Bir karışımda farklı görüntülere sahip farklı bölgeler olabilir. Karışımı tam olarak belirleyebilmek için element yüzdelerinin belirlendiği kimyasal analiz ile birlikte faz yüzdelerini veren faz analizlerinin de yapılması gerekir. Derişim, yoğunluk, kırılma indisi, buhar ve dielektrik sabiti, sıcaklık gibi maddenin toplam kütlesinden bağımsız olan yani, yoğun parametre özelliği taşıyan değişkenlerin her noktasında aynı olduğu sistem bölgelerine faz adı verilir. Tek faza sahip karışımlara homojen karışım, birden fazla faza sahip karışımlara heterojen karışım denir.

Homojen veya heterojen olsun bir karışımdaki bileşen sayısı kimyasal tepkimeyle ya da sistem ile ortam arasındaki ısı alışverişiyle değişebilir. Homojen karışımlara çözelti denilmektedir. Bir çözeltiyi tanımlayabilmek için, çözeltiyi oluşturan bileşenlerin yanı sıra bu bileşenlerin miktarları hakkında da bilgi sahibi olmalıyız. Çözelti özellikleri, genellikle bileşenlerin bağıl miktarlarına bağlıdır. Bir maddenin bağıl miktarına bu maddenin konsantrasyonu denir.

Mol-kesri, molalite, moralite, formalite ve normalite olmak üzere beş önemli konsantrasyon birimi vardır. Bir çözeltinin konsantrasyona bağlı bazı özellikleri ve çözünen-çözücü moleküllerinin bağıl sayıları arasındaki bağıntıyı belirlemek için daha faydalı olduğundan dolayı bu tezde konsantrasyon birimi olarak mol-kesri kullanılacaktır. Bir çözeltideki bileşenlerinden birinin çözeltideki toplam mol sayısına oranına mol-kesri denir. İki bileşenden oluşan bir çözelti için

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

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

yazılabilir. Burada n_1 ve n_2, sırasıyla bilesen 1 ve 2' nin mol sayısıdır. Genellikle, mol kesri birimleri ile ifade edilen konsantrasyonlar için x simgesi kullanılır. Herhangi bir, sayıda bileşen için konsantrasyonları yazarsak

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

ve bütün mol-kesirleri toplamı için, $x_1 + x_2 + \ldots x_i = 1$ olacağı açıktır ki bu durum normalizasyon şartı olarak bilinir.

2.2. Çözelti Türleri

Birçok çözünen-çözücü çifti tipi tanımlayabiliriz. Çözücünün ve çözünenin gaz, sıvı, katı oluşuna göre çözeltiler gaz, sıvı, katı çözeltiler olmak üzere üçe ayrılırlar ki Tablo 2.1'de örnekleri ile verilmiştir.

Tablo 2.1. Değişik türlerde çözeltiler.

Çözücü Madde	Çözünmüş Madde	Örnek
katı	katı	bakır içinde çinko
	sıvı	bakır içinde civa
	gaz	paladyumda hidrojen
sıvı	katı	su içinde şeker
	sıvı	su içinde alkol
	gaz	su içinde oksijen
gaz	katı	azot içinde iyot
	sıvı	azot içinde su
	gaz	azot içinde oksijen

Bir bileşenin başka bir bileşen içinde her yana atomik veya moleküler büyüklükte dağılmasından oluşmuş katılar, katı çözeltilerdir. Herhangi bir kristalde olduğu gibi örgü noktalarının hangi tip atomlar tarafından tutulduğuna dair bir düzenlilik olmasa dahi, katı çözeltilerde atomların yığılışı düzenlidir. Katı çözeltiler, alaşım olarak bilinen bir grup maddelerin bir kısmını teşkil ettiklerinden, uygulamada çok önemlidir. Metal özelliklere sahip alaşım, iki veya daha fazla elementin bir karışımı olarak tanımlanabilir. Mesela gümüş sterling, bakırın gümüş içindeki katı çözeltisi ile oluşur. Aynı şekilde bir katı çözelti olan bronz, bakır ve kalayın bir alaşımıdır. Bununla birlikte tüm alaşımlar katı çözelti değildir, mesela bizmut-kadmiyum gibi bazı alaşımlar, alaşımı yapan her iki elementin çok küçük kristallerinin karışımlarından oluşmuş heterojen karışımlardır. $MgCu_2$ gibi bazı alaşımlar ise farklı metallerden oluşmuş metaller arası bileşiklerdir.

Gaz, sıvı veya katının bir sıvı içinde çözünmesinden oluşan sistemler ise sıvı çözeltiler olarak adlandırılır. Eğer sıvı olarak su kullanılırsa buna sıvı çözeltiler denir. Su-tuz karışımının kinetik tablosu şöyle izah edilebilir: Tuz molekülleri, çözeltinin tamamına rastgele dağılmışlardır. Demek ki çözeltiler için "homojen" kavramının moleküller bakımdan pek anlamı olmamalıdır. Bununla beraber deneyler, çok çok sayıda moleküllerle yapıldığı için, pratik olarak, çözeltiler homojendir denir.

En az iki gazın karışımından oluşmuş çözeltiye ise gaz çözeltiler denir. Bütün gazlar birbirleriyle her oranda karıştıklarından, gazların herhangi bir karışımı homojendir, yani bir çözeltidir. Gaz halindeki çözeltilerin kinetik tablosu saf bir gazınkine benzer. Buradaki ayrım, moleküllerin farklı oluşudur. İdeal olarak düşündüğümüz zaman moleküller birbirinden bağımsız hareket ederler.

Çözeltiler, içerdikleri bileşen sayısına göre iki bileşenli, üç bileşenli vs. olmak üzere adlandırılırlar.

2.2.1. İdeal Çözeltiler

Uçucu olmayan bir çözünen ile uçucu bir çözücüden oluşan bir çözelti ele alalım. Çözücünün buhar basıncının çözünmüş maddenin konsatrasyonuna, genellikle çok karışık bir şekilde bağlı olduğu görülmüştür. Bununla beraber, bileşenleri arasında herhangi bir ısı alışverişi olmadan oluşan çözeltiler vardır ki bunların buhar basıncıyla konsatrasyonu arasındaki bağıntı çok basittir. Böyle çözeltilerde mol-kesri ile buhar basıncı orantılıdır. Yani ,

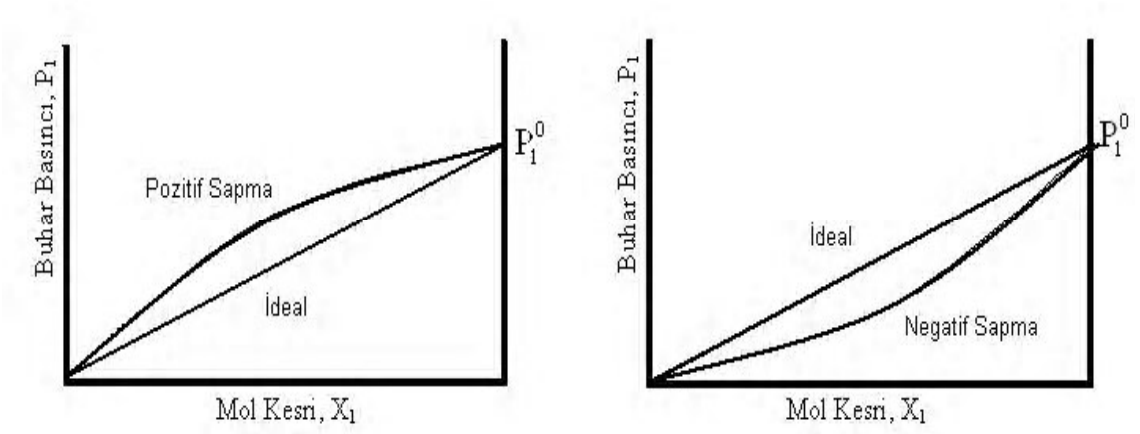
$$P_{\text{çözelti}} = P_{\text{çözücü}} = P_1 = P_1^0 x_1 \tag{2.1}$$

$$P_1 = P_1^0 \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \tag{2.2}$$

olur. Bu eşitlikte P_1, çözücünün (bileşen 1'in) gerçek buhar basıncı; P_1^0, saf çözünün buhar basıncıdır. n_1 ve n_2 ise bileşen 1 ve bileşen 2'nin mol sayılarıdır. Buhar basıncının (2.1) eşitliğine göre konsantrasyona bağlı olan her çözelti ideal çözeltidir. $P_1 = P_1^0 x_1$ bağıntısına Raoult kanunu denir. Buna göre, Raoult kanununa uyan her çözelti bir ideal çözeltidir.

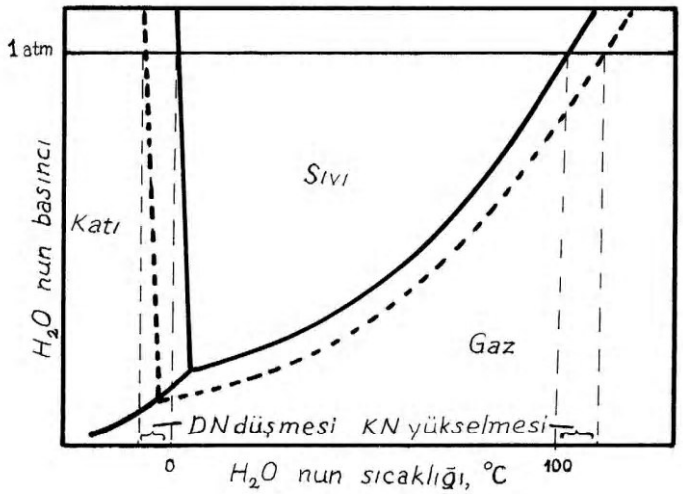
Raoult kanunu uygulamada, en iyi şekilde seyreltik çözeltilerle gerçekleşir. Çözünen maddenin konsantrasyonunun artması çözücünün buhar basıncının ideallikten sapmasına neden olur. Bu sapma, genellikle pozitif değerde olur. Bazı hallerde de negatif sapma görülür. Sapmalar karakteristik olarak Şekil 2.1' de görülmektedir.

Su içerisinde çözünen maddenin belli bir konsantrasyonunun etkisi Şekil 2.2' deki faz diyagramında görülmektedir. Düz çizgiler saf suyun faz diyagramını gösterirken kesikli çizgiler çözeltinin faz diyagramını göstermektedir. Sağ taraftaki noktalı kesikli çizgiler gaz halindeki su ile sıvı çözelti arasındaki dengeyi göstermektedir ve ısıtıldığı zaman gaz halindeki saf suyun farklı basınçlarda ayrıldığı sıcaklıkları gösterir. Sol taraftaki noktalı kesikli çizgiler ise, katı haldeki su (buz) ve sıvı çözelti arasındaki dengeyi gösterir ve soğutulduğu takdirde farklı basınçlarda saf suyun ayrıldığı sıcaklığı gösterir.



Şekil 2.1. Raoult kanununun gösterilişi.

Çözeltilerde, donma noktasının alçalmasının ve kaynama noktasının yükselmesinin çözünen madde konsantrasyonuna bağlı olduğu Raoult kanunu ifadesinden görülebilir. Çözünen maddenin konsantrasyonu arttıkça çözücünün konsantrasyonu azalır ve bununla orantılı olarak da çözücünün buhar basıncı küçülür.



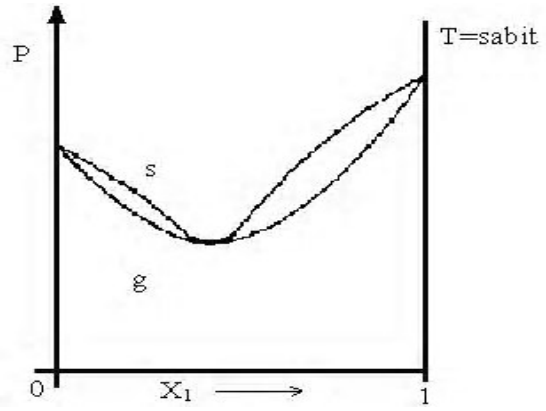
Şekil 2.2. Sulu çözeltinin ve suyun faz diyagramının karşılaştırılması (kesikli çizgiler çözeltiyi göstermektedir).

2.2.2. İdeal Olmayan Çözeltiler

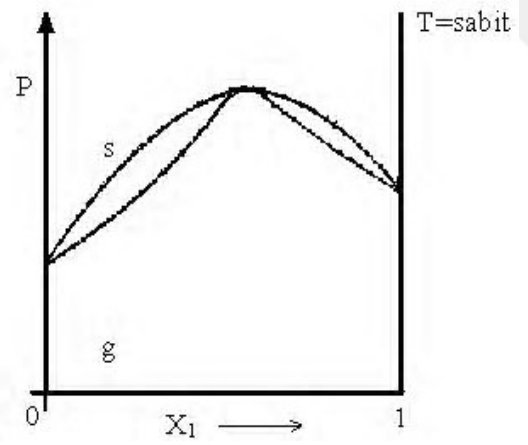
Raoult kanununa uymayan çözeltilere ideal olmayan çözeltiler denir. Bunların buhar basınçları ile konsantrasyonları arasındaki bağıntı daha karmaşık olabilir. Bileşenlerin birbirleri ile karışırken bir ısı açığa çıkması veya soğurulması ideal olmayan çözeltilerin belirgin özelliğidir. Karışım oluşurken ısı açığa çıkması durumunda Raoult Kanunundan negatif sapma olarak gözlenir ki Şekil 2.3'te de görüldüğü gibi karışımın bir buhar basıncı minimumu bulunmaktadır. Bu duruma kloroform ve aseton molekül çifti örnek verilebilir.

Karışma esnasında ısı soğurulmasının olması ise Raoult kanununda pozitif sapmaya neden olur. Bu durumda, Şekil 2.4'de görüldüğü gibi karışım bir buhar basıncı maksimumuna sahiptir.

Kaynama noktası maksimumunun ve minimumunun görüldüğü bileşimdeki karışım azeotropik bir karışımdır. Azeotropik bir karışımda sıvı ve gaz eğrileri birbirine teğet olur yani, buharın bileşimi sıvınınkiyle aynı olur [33, 344]. Bundan dolayı, azeotropik karışım kaynatıldığı zaman üzerindeki buhar fazı ile sıvı fazı aynı bileşimde olur. Bunun bir sonucu olarak da azeotropik karışım saf bir maddeymiş gibi sabit sıcaklıkta bileşimi değişmeksizin kaynar.



Şekil 2.3. Raoult kanunundan negatif sapma gösteren ikili bir karışımın *P-x(T)* diyagramı. Karışımın minimum buhar basıncı vardır.



Şekil 2.4. Raoult kanunundan pozitif sapma gösteren ikili bir karışımın *P-x(T)* diyagramı. Karışımın maksimum buhar basıncı vardır.

2.2.3. Polimer Çözeltiler

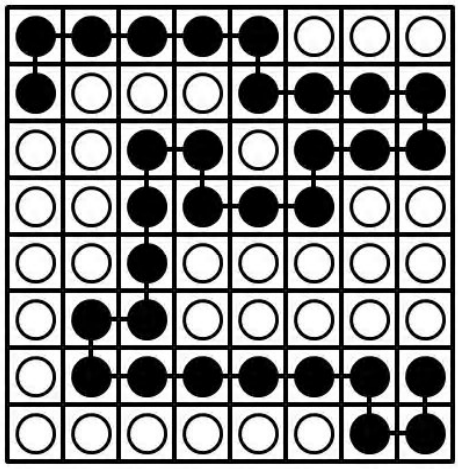
Polimer biliminin temeli, polimeri oluşturan moleküllerin nitelikleri ile polimerlerin yığın özellikleri arasındaki ilişkilere dayanır. Bütün bu ilişkileri anlamak, karşılaştırmak ve karakterize etmek, hem polimer moleküllerinin davranışını hem de polimer son-ürününün uygulama niteliklerini kavramak açısından çok önemlidir. Polimerler sadece

akademik araştırmalarda değil, endüstriyel araştırma-geliştirme basamaklarında, ürün geliştirmede, ya da varolan bir ürünün hatalarını belirleme ve düzeltmede kullanılan geniş bir bilim dalıdır.

Polimer çözelti kavramını basitçe şu şekilde tanımlayabiliriz: Şekerin ya da tuzun suda çözünmesine benzer bir şekilde, polimerler de çözünme parametrelerine ve moleküler etkileşimlere bağlı olarak belirli çözücüler içinde çözünebilirler. Bir polimerin çözünme kabiliyeti, moleküller arası ve molekül içi etkileşimlere bağlıdır. Tuz ya da şeker gibi küçük moleküllerden farklı olarak, makro-molekül olarak adlandırılan polimerler iri yapıya ve zincirler arası etkileşimlere sahiptir. Çözücü moleküllerinin polimer zincirleri arasına girmesi ve bu etkileşimleri ortadan kaldırması çok kolay değildir. Çözünmenin gerçekleşmesi için uygun koşulların sağlanması gerekir.

Çözünmüş bir polimer olan çözelti, eğer polimer moleküllerin ağırlığı yüksekse, ideallikten çok büyük sapmalar gösterir. Ancak, son derece seyreltik bir polimer çözelti ideallik kanununa (Raoult kanununa) göre bir asimtotik limit dahilinde yaklaşır [35].

Bir polimer-çözücü sisteminde, polimer-çözücü etkileşim kuvvetleri, polimer zincirleri arasındaki etkileşim kuvvetlerini yenebilirse, arası açılmış polimer zincirlerinin içine iyice yerleşerek içeride dağılmaya baslar ve karışım çözelti haline ulaşır. Örnek olarak Şekil 2.5'de örgü modeli çiziminde görüldüğü gibi, polimer zincirlerin birbirlerine bağlı olmalarına rağmen çözücü molekülleri arasında dağılmış ve çözünmüşlerdir. Çözünme sırasında hacimsel değişimin olmadığı varsayılır. Flory-Huggins teoreminin diğer bir varsayımı ise monomerlerin çözelti içinde düzenli bir şekilde dağıldığı ve monomerlerin fiziksel dalgalanmaya uğramadığıdır (ortalama alan teorisi). Bu koşul, monomerlerin birbirleriyle hiçbir etkileşimde olmadıklarını öne sürer.



Şekil 2.5. Bir polimer örgü çözeltisinin sıvı
örgü teoreminde şematik olarak gösterimi [35].

Aslında çok geniş olan polimer çözeltiler, bu tezin konusu çerçevesinde, ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarını elde etmek için bazı durum denklemleri konusunda daha kapsamlıca ele alınacaktır.

2.4. Homojen Bir Karışımın Termodinamik Nicelikleri

Özdeş parçacıklardan müteşekkil, T sıcaklığı ve P basıncı sabit bir sistem dengede ise dört temel termodinamik denklemi, geniş parametreler cinsinden birinci dereceden homojen bir fonksiyon olmalıdır [36].

Sistemin E iç enerjisini, parçacık sayısının (N), sıcaklığın (T) ve hacmin (V) bir fonksiyonu olarak ele alırsak, En genel homojen fonksiyon,

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

$$E = N_f\left(\frac{S}{N},\frac{V}{N}\right) \tag{2.3}$$

biçimindedir. F Helmholtz serbest enerjisini, parçacık sayısı (N), sıcaklık (T) ve hacim (V) cinsinden olarak ele alalım. Bu takdirde,

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

$$F = N_f\left(\frac{V}{N},T\right) \tag{2.4}$$

yazılabilir. H entalpisi (ısı fonksiyonu) için parçacık sayısı (N), basınç (P) ve entropinin (S) fonksiyonu olarak,

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

$$H = N_f\left(\frac{S}{N},P\right) \tag{2.5}$$

formundadır. Bu tipte Gibbs serbest enerjisini (G), parçacık sayısı (N), basınç (P) ve sıcaklık (T) fonksiyonu olarak,

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

$$G = N_f(P,T) \tag{2.6}$$

şeklidedir. Bu sistemde, hacmin yanı sıra λ_i gibi bağımsız parametreler de varsa, sistem enerjisinin diferansiyeli için ifade de $d\lambda_i$ diferansiyeli ile orantılı olarak arttırılmalıdır. Yani,

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i\,, \tag{2.7a}$$

$$dF = -SdT + PdV + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i\,, \tag{2.7b}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i\,, \tag{2.7c}$$

$$dW = TdS + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i\,, \tag{2.7d}$$

formunda olacaktır [36]. Burada Λ_i, sistem durumunun bazı fonksiyonu, dG Gibbs serbest enerjisini, dF Helmholtz serbest enerjisini, dH entalpiyi göstermektedir. N

parçacık sayısı bağımsız değişken olup yukarıdaki λ_i parametresine karşılık gelmektedir. Böylece (2.7) dört temel diferensiyel termodinamik denklemler dN ile orantılıdır. O halde, μ kimyasal potansiyel olmak üzere, dört temel diferensiyel denklemlerimizi yeniden yazarsak,

$$dE = TdS - PdV + \mu dN, \tag{2.8a}$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN, \tag{2.8b}$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \tag{2.8c}$$

$$dG = TdS + VdP + \mu dN, \tag{2.8d}$$

olur [36] ki μ kimyasal potansiyelin

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

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V} \tag{2.9}$$

şeklinde olacağı açıktır.

Çok sayıda ve değişik türde parçacıklardan oluşan sistemlerde, sistemin bileşen sayısı madde sayısı anlamına gelmektedir. Denge durumundaki bir sistem için tüm termodinamik nicelikler tamamen tayin edilebilir. Eğer sistemdeki farklı maddeler arasında kimyasal reaksiyon olursa, sistemdeki farklı maddelerin sayısı ile maddelerin sayısı aynı olmayabilir ki bu sistem kısmi dengededir. Böyle bir sistemde termodinamik sistemlerin belirlenebilmesi için sistemdeki mevcut maddelerin miktarlarının bilinmesi gerekir [36].

Tüm termodinamik nicelikler, geniş değişkenler cinsinden homojen bir fonksiyon olmalıdır. Bunu yanı sıra sistemin, parçacık sayısına göre termodinamik potansiyellerinden birinin türevi olarak tek bir kimyasal potansiyel kavramı yerine karşımın her bir bileşeni için μ_i kimyasal potansiyeli vardır. Bunlar, N_i parçacık

sayısına göre termodinamik potansiyelin türevidir. Bu duruma göre, denklem (2.8a-d) formüllerindeki μdN ile $\sum_i \mu dN_i$ toplamı değiştirilmelidir.

dF diferansiyeli için,

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i \tag{2.10}$$

olup bu durumda kimyasal potansiyel μ_i ise,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T,V} \tag{2.11}$$

halini alır. N_i'ye göre F (Helmoltz serbest enerjisi), birinci dereceden fonksiyon olduğundan kimyasal potansiyel, bu değişkenlere göre sıfırıncı dereceden bir fonksiyon olmalıdır [36].

Şu ana kadar, karışımlar ve çözeltiler, ideal olan ve olmayan çözeltilere ek olarak polimer çözeltiler ve homojen bir karışımın termodinamik nicelikleri hakkında bilgi verildi. 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 KARIŞIMLARININ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARININ GENEL GÖRÜNÜMÜ

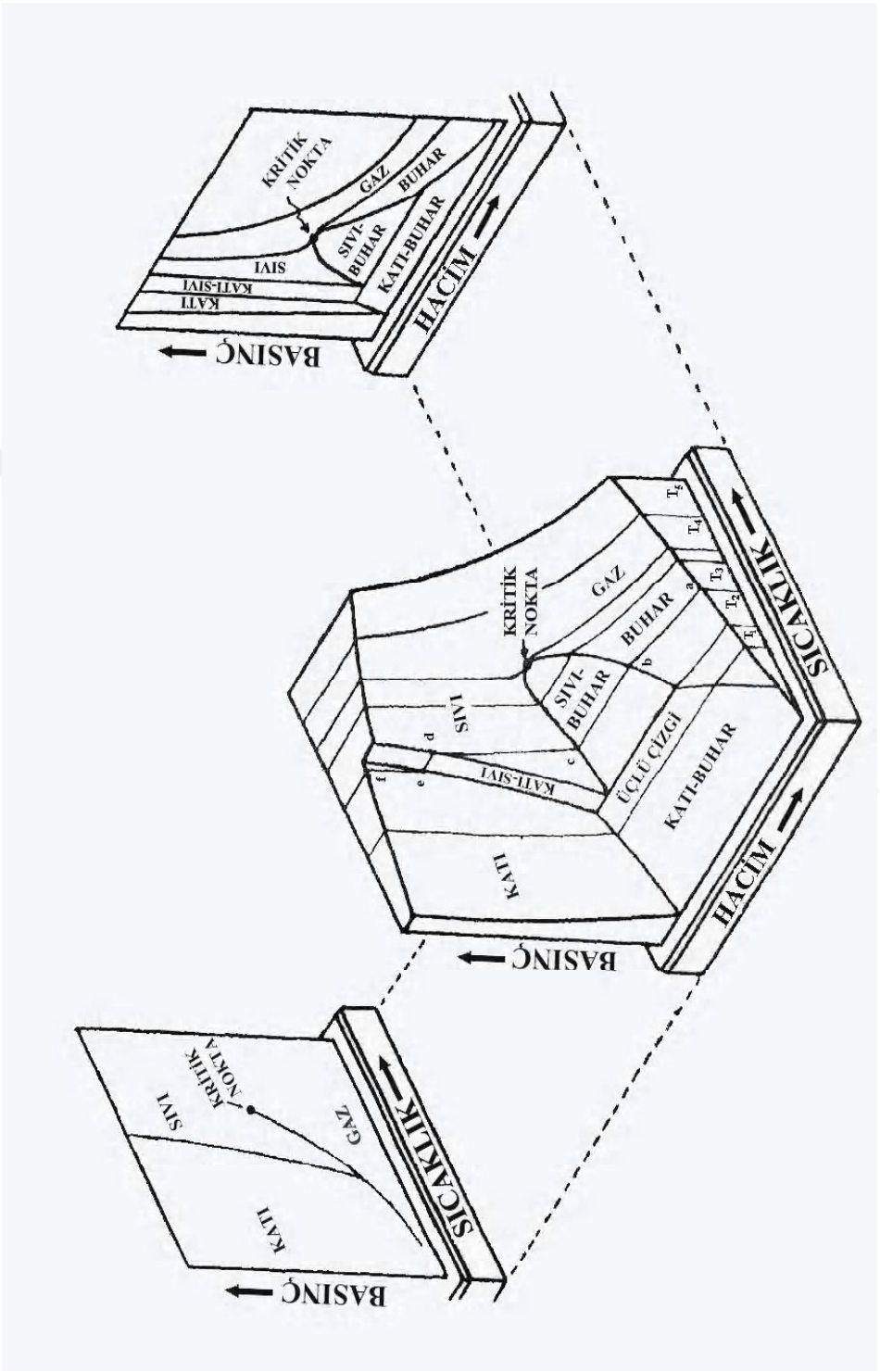
Genel olarak, kritik faz diyagramları ve faz denge eğrileri yalın bir yapıya sahip olabileceği gibi daha karmaşık bir yapıya da sahip olabilirler. Bu nedenle, *P-V-T* veya *P-x-T* gibi üç boyuttaki çizimleri yerine *P-T* (basınç-sıcaklık), x_1-x_2 (mol kesri-mol kesri) veya *T-x* (sıcaklık-yoğunluk) ya da *P-V* (basınç-hacim) düzlemlerindeki izdüşümleri kullanılır. Bu düzlem veya düzlemlerin seçimi, araştırmacının teorik ya da deneysel çalışmasına bağlıdır. Genellikle teorikçiler x_1-x_2 düzlemini, deneyciler ise *P-T* düzlemini tercih etmektedirler. Biz ise hesapladığımız kritik çizgileri x_1-x_2 düzleminde ifade edeceğiz.

Önce, izdüşüm olayını göz önünde rahatlıkla canlandırabilmek için tek bileşenli bir sistemi ele alıp bunun faz diyagramının değişik eksenler üzerinde izdüşümüne bakacağız. İleriki kesimlerde bir karışım için faz diyagramı hakkında genel bir bilgi verilirken amaca en uygun düzlem ya da düzlemler kullanılacaktır. Daha sonra ise ikili sıvı- gaz karışımların çalışmalarında önemli bir yere sahip olan global faz diyagram tipleri ele alınacaktır.

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

İzdüşüm olayının daha iyi görülebilmesi için basitlik olsun diye seçilmiş olan tek bileşenli bir sistemin faz diyagramı Şekil 3.1' de görülmektedir. Çalışma konumuzla ilgili dikkat edilecek husus, elimizdeki maddenin su gibi bir saf madde olmasından

dolayı sadece tek bir kritik nokta içeriyor olmasıdır. Şekil 3.1, donarken büzülen bir



Şekil 3.1. CO_2 gibi tek bileşenli bir sistemin *P-V-T* yüzeyinin *P-T* ve *P-V* düzlemlerine izdüşümleri.

madde olan karbondioksit için bir *P-V-T* yüzeyini göstermektedir. Su gibi donarken genişleyen maddeler için katı-sıvı yüzeyinin eğimi zıt yönde olacaktır.

Sonraki kesimde ele alacağımız faz kuralına göre, tek bileşenli bir sistemin serbestlik derecesi sayısı ikidir. Bundan dolayı tek bileşenli bir sistem için denge şartları, iki boyutlu bir faz diyagramı ile verilebilir. Ayrıca, sistemin hacim değişimini de göz önüne alarak üç boyutta *P-V-T* yüzeyini çizebiliriz.

Şekil 3.1' deki *P-V-T* yüzeyinde, *T* sıcaklığı sabit olmak üzere artan *P* basıncı ile oluşan izotermlerden birini ele alalım. Bunun için, *P*= 1 atm, *T*= 293,15 K'deki gaz CO_2 'e karşılık gelen a noktasından başlayalım. Basıncı arttırdığımız zaman ab çizgisi boyunca hacim azalacaktır ve b noktasında sıvı CO_2 oluşacaktır. b noktasındaki *P* basıncı 65,3 atm ve sıvı ile dengede olan buharın molar hacmi $V_m = 230{,}4\ cm^3$ 'tür. Sıvının hacmi, c noktasında $V_m = 56{,}5\ cm^3$ 'tür. bc çizgisi, birbirleri ile dengedeki fazları temsil eden noktaları birleştirdiği için 'birleştirme çizgisi' (tie-line) olarak adlandırılır. *T* = 293,15 K deki CO_2 gazı c noktasında tamamen sıvı hale dönüşünceye kadar *P* = 56,3 atm basınçta sabit kalır. b ve c arasındaki herhangi bir nokta, sıvı ve buharın bir arada bulunduğu iki faz bölgesini gösterir. Bu durumda b ve c arasındaki hacim, sıvı ve buharın oransal miktarına bağlı olarak b noktasındaki saf buhar ve c noktasındaki saf sıvı arasında herhangi bir değerde olabilir. c noktasında bir basınç artışı görülmektedir. Buradaki basınç artısı saf sıvı faza uygulanmış olur. Saf sıvı fazın düşük bir sıkıştırılabilirliği vardır. Saf sıvı faz 293,15 K ve 4950 atm e çok yakın olan d noktasındaki erime noktasına kadar dik bir şekilde yükselir. Bu basınçtaki sıvı ve katı CO_2 'in yoğunlukları, şekilde görülen d' den e'ye V_m hacim azalmasından hareket edilerek tespit edilebilir. a noktası ile başladığımız izoterm ef çizgisi boyunca katı CO_2 daha yüksek bir sıkıştırma ile devam eder.

P-T izdüşümü bazen 'faz kuralı diyagramı' olarak da adlandırılır. *P-V* diyagramında iki fazlı durumlar bir çizgi ile gösterilirler. *V* hacmi, dengedeki iki faz için aynı değere sahip olmadığından dolayı *P-V* veya *T-V* diyagramlarında iki fazlı durumlar düzlem alanları ile temsil edilirler. Bir karışım kullanılmış olsaydı, karışımdaki her bir maddenin kritik noktası ve bu noktaların birleşmesi sonucu da bir kritik çizgi oluşacaktır.

3.2. Gibbs Faz Kuralı

Çok kritik noktalı (üçlü kritik nokta, dörtlü kritik nokta vs.) eğriler, faz dönüşümleri çalışmalarında önemli yer tutmaktadırlar. Tek bileşenli bir sistemin faz diyagramında tek bir kritik nokta bulunur. Bu noktada, bir arada bulunan iki fazın termodinamik durumları özdeş hale gelir. Benzer tarzda, bir karışım sistemi ele alındığında bir üçlü kritik noktada üç fazın termodinamik durumu özdeş hale gelecektir. Aynı şekilde dörtlü kritik nokta, beşli kritik nokta gibi daha yüksek mertebeli kritik noktalarda ise sırasıyla dört fazın ve beş fazın termodinamik durumları özdeş hale gelir.

Bir sistemin bileşen sayısı, faz sayısı ve serbestlik derecesi ile bu sisteme ait kritik nokta veya daha yüksek derecede kritik noktaların sayısı arasında bir bağıntı yazabiliriz. Bunun için öncelikle bir sistemin bileşen sayısı, faz sayısı ve serbestlik derecesi sayısı arasındaki bağıntıyı veren Gibbs faz kuralını verelim.

Farklı maddelerden oluşan ve r kadar fazın birbiriyle temas halinde olduğu bir sistemi ele alalım. Sistemde buluna bağımsız bileşen sayısı n olsun. Her bir faz basıncı, sıcaklığı ve n tane kimyasal potansiyeli ile tanımlanır. Faz denge şartına göre, denge halindeki bir sistemin her tarafında sıcaklık, basınç ve bileşenlerden her birinin kimyasal potansiyeli aynı olmalıdır. Aksi halde, ısı veya madde sistemin bir tarafından diğer tarafına doğru taşınır. T, fazların ortak sıcaklığı ve P de fazların ortak basıncı olsun. r faz sayısını, üst indisler farklı fazları ve alt indisler de bileşenleri göstermek üzere, faz denge şartı için kimyasal potansiyeller,

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \ldots = \mu_1^r$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \ldots = \mu_2^r \qquad (3.1)$$

$$\ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots$$

$$\mu_n^1 = \mu_n^2 = \ldots = \mu_n^r$$

şeklinde yazılmalıdır. Bu potansiyeller, ilgilenilen fazdaki farklı bileşenlerin sayısı olan *n-1* tane konsantrasyon, *P* basıncı, *T* sıcaklığı ve *n+1* bağımsız değişkenin bir fonksiyonudur.

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

$$n(r-1) \leq 2 + r(n-1)$$

veya

$$r \leq n+2 \tag{3.2}$$

dir. Başka bir ifadeyle, *n* adet bağımsız bileşenden oluşan sistemde *n+2*'den fazla faz aynı anda birbirleriyle dengede bulunamazlar. Bu ise Gibbs faz kuralı olarak adlandırılır.

Bir arada bulunan fazların *r* sayısı, *(n+2)*'den küçük ise (3.1) denkleminde *n+2-r* değişken keyfi olarak seçilebilir. Bu demektir ki denge durumunu bozmadan, herhangi *n+2-r* değişkeni keyfi olarak değiştirebiliriz. 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. Buradaki *f*, sıfırdan küçük olamaz. Gibbs faz kuralının analiz edilmesi, denklem (3.3) ile yüksek dereceden kritik olayların meydana gelmesi için sistemdeki minimum bileşen sayısındaki sınırlama ile bulunabilir [37]. Bu durumda Gibbs faz kuralı,

$$f = n + 2 - r - \phi \tag{3.4}$$

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

$$f = n + 2 - r(k-1) = n + 3 - r - k \tag{3.5}$$

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

$$n \geq 2k-3 \tag{3.6}$$

olmalıdır. Aynı şekilde üçlü kritik nokta için $k=3$, $n \geq 3$ ve dörtlü kritik nokta için $k=4$, $n \geq 5$

olmalıdır.

3.3. Genel Olarak Faz Denge Eğrileri

Özdeş parçacıklardan müteşekkil bir sistem, *P* basıncı ve *T* sıcaklığı gibi herhangi iki niceliğinin durumu ile tanımlanabilir. İkili karışıma sahip bir sistemin durumunu tanımlamak için ise *P, T* ve konsantrasyon gibi üç nicelik tayin etmek gerekir. Karışımın konsantrasyonu (*x*), tek bir madde miktarının her iki madde miktarına oranıdır. Tabiatıyla *x,* $1 \geq x \geq 0$'dır. Bu durumda ikili karışımın durumu, üçlü koordinat sisteminde bir noktaya temsil edilebilir. Bu koordinat eksenleri üç niceliğe karşılık gelmektedir.

Gibbs faz kuralına göre, iki bileşenli bir sistemde en fazla dört faz bir arada bulunabilir. Bunun gibi bir sistemin serbestlik derecesi; iki faz olduğu zaman iki, üç faz için bir ve dört faz için sıfırdır.

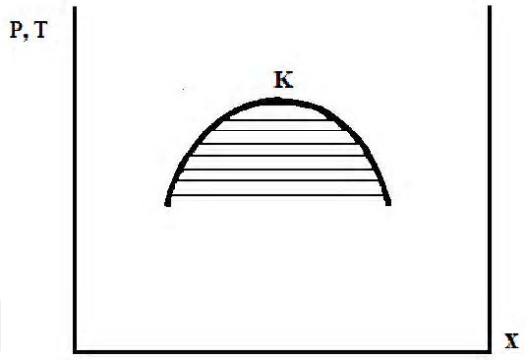
Bir karışım için, koordinat olarak *P, T* ve bir bileşenin kimyasal potansiyelini ele alırsak, iki fazın dengesi bir yüzey ile gösterilir. Bu yüzeyin her noktasını, dengedeki iki faz için *P, T* ve μ belirler. Üç faz olduğu zaman, dengeyi gösteren noktalar (üçlü noktalar), üç fazın her bir çifti için denge yüzeylerinin kesişim eğrileri üzerine uzanacaktır.

Dengedeki bir faz diyagramında, iki fazda konsantrasyonların eşit olduğu noktalar dikkate alındığında iki durum mümkün olabilir [36]:

(1) Böyle bir noktada diğer tüm özellikleri de eşit duruma gelir. Yani, fazlar özdeştir (kritik nokta).

(2) Böyle bir noktada iki ayrı faz ortaya çıkar (eşit konsantrasyon noktası).

Kritik nokta yakınında eşit denge eğrisi Şekil 3.2.'de gösterilmiştir. Bu eğri içinde yer alan noktalar (taralı kısım) iki faza ayrılmaktaki durumları gösterir. Bu fazdaki konsantrasyonlar, uygun yatay çizgilerle eğrinin kesişim noktalarıyla tayin edilir ve K noktasında iki faz birleşir. Kritik nokta etrafından geçen herhangi bir yolla, taralı olmayan bölgedeki iki nokta arasında sürekli bir geçiş olabilir.



Şekil 3.2. Kritik nokta yakınında bir denge eğrisi [36].

Şekil 3.2.'de görüldüğü gibi kritik nokta civarında iki faz mevcut durumda dengede olup x ve keyfi küçük bir miktar kadar farklı $x+\delta x$ konsantrasyonlarına sahiptir. Böyle fazlar için denge şartı,

$$\mu(P,T,x)=\mu(P,T;x+\delta x) \tag{3.7}$$

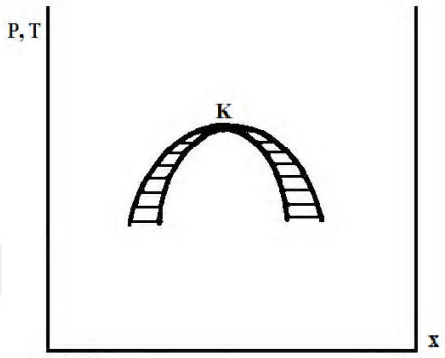
dır. μ, karışımdaki maddelerden herhangi birinin kimyasal potansiyelidir. Bu nedenle kritik noktada,

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

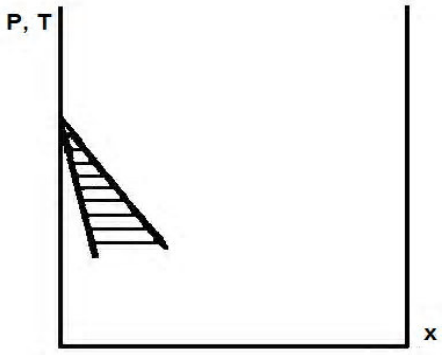
şartının sağlanması gerektiği görülür.

Kritik noktalar, denge yüzeyi üzerinde bir çizgi oluştururlar ki bir eşit konsantrasyon noktası yakınında denge eğrileri, Şekil 3.3'de gösterilen forma sahip olmalıdır. İki eğri, K noktasında bitişmektedir. Bu iki eğri arasında kalan bölgede iki faza ayrışma meydana gelir. K noktasında iki fazın konsantrasyonu eşit hale gelir, fakat 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.

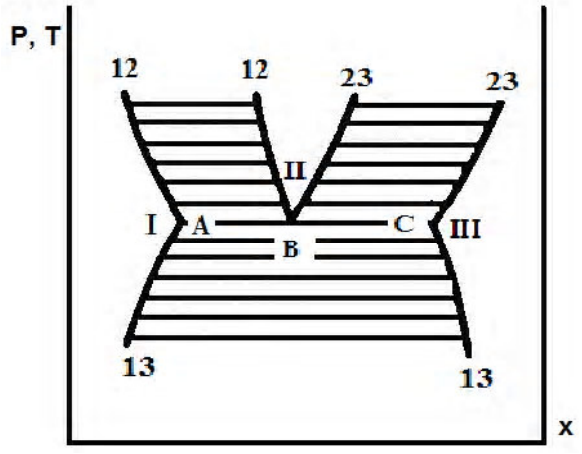


Şekil 3.3. Kritik nokta yakınında bir denge eğrisi [36].



Şekil 3.4. Zayıf çözeltilerde denge eğrisi [36].

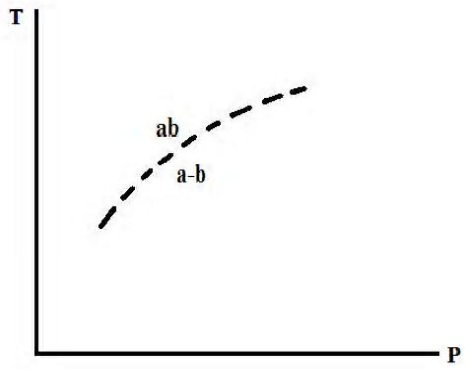
İki doğru arasında kalan bölge fazlara ayrışma bölgesini göstermektedir ki doğruların aşağısında ve yukarısındaki bölgeler iki ayrı faz bölgesindedir. Şekil 3.5'deki gibi birbirleriyle dengede olan üç fazdan oluşan iki bileşenli bir sistemi dikkate alalım ki A, B, C noktaları bunların konsantrasyonlarını gösterir. Bu üçlü noktada, birinci fazın



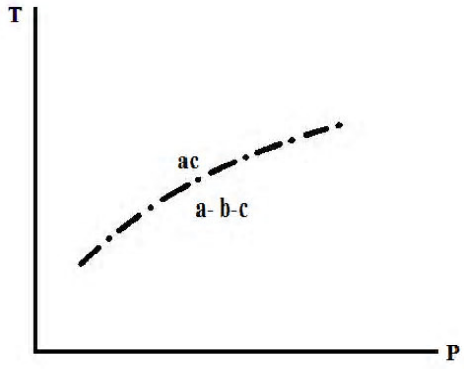
Şekil 3.5. Birbirleriyle temas halinde olan üç fazdan oluşan iki bileşenli bir sistemin denge eğrisi [36].

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.

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 ayrışmayı gösterirken, *P-T* düzleminin diğer parçası, homojen durumları temsil eden noktaların izdüşümünü gösterir.



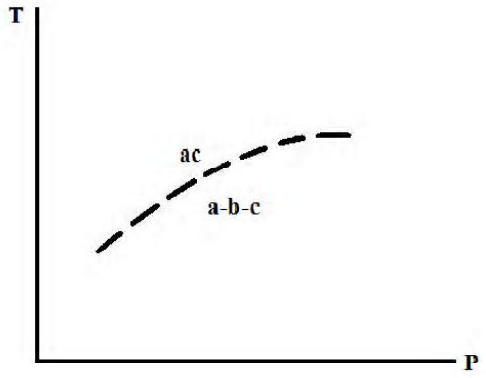
Şekil 3.6. Bir kritik çizginin izdüşümü [36].



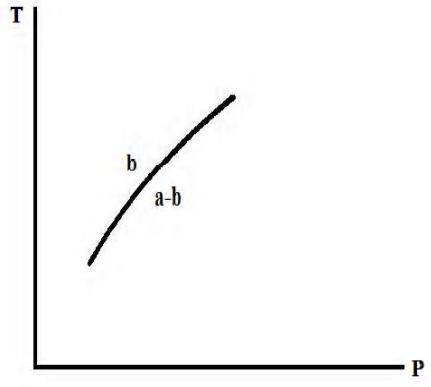
Şekil 3.7. Üç faz çizgisinin izdüşümü [36].

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. Bu faz kritik noktanın yukarısında birleşen a ve b fazlarıdır.

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 ayrışmanın olduğu durumları gösteren noktaların izdüşümleri olduğunu ifade eder.



Şekil 3.8. Eşit konsantrasyon çizgisinin izdüşümü [36].



Şekil 3.9. Saf madde çizgisinin izdüşümü [36].

Şekil 3.8, eşit konsantrasyon çizgisinin izdüşümünü ve 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 dizilişinde; b harfinin göstermiş olduğu fazın konsantrasyonunun a'nınkinden daha büyük olduğu ve c'nin ise b'nin konsantrasyonundan daha büyük olduğunu anlamındadır.

3.4. İkili Gaz-Sıvı Karışımların Global Faz Diyagramlarının Sınıflandırılması

İkili gaz-sıvı karışımlarının faz diyagramlarının sınıflandırılması hakkında bir standartlık olmamakla birlikte [14] van Konynenburg ve Scott [4, 5] bu hususta

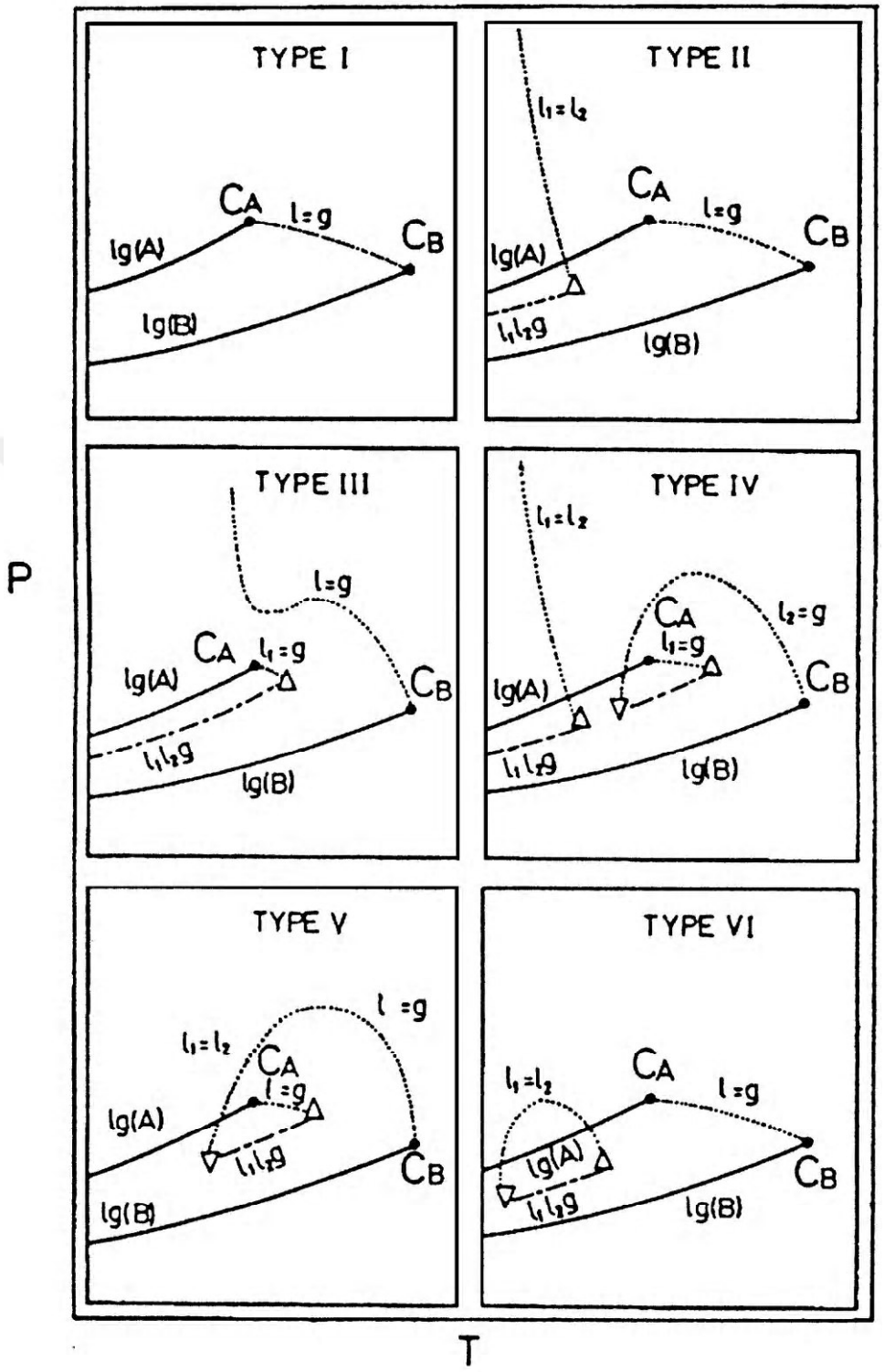
yaptıkları çalışma oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. van Konynenburg ve Scott, yaptıkları sınıflandırmada, van der Waals durum denklemini ikili gaz-sıvı karışımlara uygulamışlar ve katı faz dengelerini hesaba katmamışlardır. Şekil 3.10'da van Konynenburg ve Scott'un ikili gaz-sıvı faz diyagramları hakkında önerdikleri sınıflandırmayı göstermektedir.

İki bileşenli bir sistemin kritik çizgisi tabiatı gereği, saf çözücünün *T* kritik sıcaklığı ve *P* kritik basıncından başlayıp basıncında birbiriyle doğrudan doğruya saf çözünmüşün kritik sıcaklığı *T* sıcaklığı ve son bulur. Faz diyagramlarındaki bu noktalar, birbiriyle doğrudan doğruya bağlanmayıp değişik şekillerde bulunabilirler. van Konynenburg ve Scott, faz diyagramlarında üç faz çizgisinin bulunup bulunmamasına ve eğer bulunuyorsa bunların kritik çizgilere bağlanma biçimlerine göre sınıflandırma yapmışlardır.

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

van Konynenburg ve Scott [4, 5], 'Tip' kavramını kullanmasının yanı sıra 'sınıf' kavramını da kullanmıştır. Sınıf 1 karışımlar; Tip I ve Tip II, sınıf 2 karışımlar; Tip III, IV ve V' dir. Tip I ve Tip II' de saf bileşenlerden birinin kritik noktasını diğerine bağlayan sürekli bir kritik çizgi vardır. Tip III, IV ve V' de sürekli bir kritik çizgi yoktur. van Konynenburg ve Scott [4, 5] un sınıflandırmasında Tip VI bir üçüncü sınıfa dahildir. Çünkü Tip VI kapalı bir sıvı-sıvı karıştırılmama döngüsüne sahiptir. Tip VI terimi sonraki araştırmacılar [12] tarafından kullanılmıştır. Şu anda literatürde standart bir kullanıma sahiptir.

Bir alt kesimde, her bir faz davranış tipini bir veya birkaç karışım çiftini örnek vererek ele alacağız. Kullandığımız bütün şekillerde kesikli çizgi kritik çizgiyi, nokta-tire çizgi üç faz çizgisini, tire-tire çizgisi azeotropu gösterir.

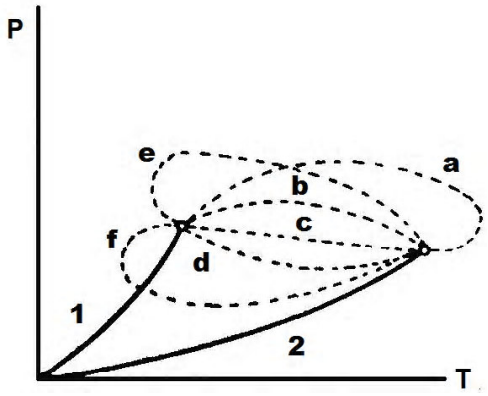


Şekil 3.10. van Konynenburg ve Scott [1,2] sınıflandırmasına göre ikili akışkan faz davranışlarının altı ana tipi. C_A, bileşen A'nın C_B, ise bileşen B'nin kritik noktasıdır [38].

3.4.1. Tip I Faz Davranışı

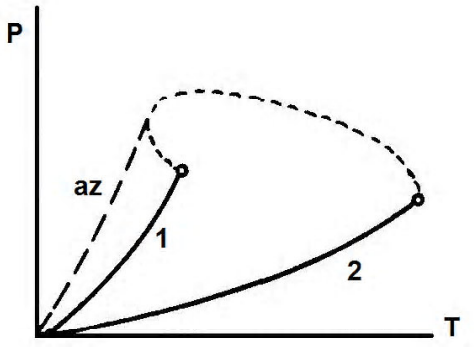
Tip I faz davranışı, herhangi sıvı-sıvı kritik çizgisi olmaksızın sürekli bir gaz-sıvı kritik çizgisine sahiptir. Tip I faz davranışında bileşenlerin kritik özellikleri karşılaştırıldığında kimyasal olarak benzer olan iki maddenin karışımından oluşan ikili sistemlerde görülür [39]. Bu tip karışımlara benzen+siklohekzan [40, 41] ve CO_2+O_2 [42, 43] karışım çiftleri örnek verilebilir.

Tip I karışımları, saf bileşenlerin kritik noktalarını birleştiren sürekli kritik çizginin biçimini göz önüne alınarak değerlendirilir. Ayrıca, azeotropinin olup olmadığına da dikkat etmek gerekir. Şekilde 3.11'de değişik biçimdeki sürekli kritik çizgileri göstermektedir. Bu diyagramda, saf buhar basınçları sürekli kalın çizgi ile, saf bileşenlerin kritik noktaları içi boş yuvarlaklar ile ve kritik çizgiler ise kesikli çizgiler 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 kısmi karıştırılamazlık vardır, üçüncü tür gaz-gaz karıştırılamazlığı örnek olarak verilebilir [39]. İkili karışımlardan sikloheptan+tetraetilsilan [41] bu tip bir davranış sergiler. *P-T* ve *T-x* düzlemlerinde maksimumluk gösteren ve yukarıya doğru dışbükey olan b şeklinde kritik çizgiye sahip olan karışımlara Tip I sisteminde yaygın olarak karşılaşılır ve karışımı oluşturan bileşenlerin kritik sıcaklıları veya hacimleri arasında farklılıklar vardır. Buna örnek olarak, propan+n-oktan [44] verilebilir. *P-T* ve *T-x* düzlemlerinde hemen hemen lineer olan c kritik çizgisi ise bileşenlerin kritik özelliklerinin çok benzer olan karışımlardan kaynaklanır. Örnek olarak, n-dekan+benzen [45] verilebilir. Tip I karışımında, aşağıya doğru konkav olan d kritik çizgisinde ise, sık sık bir basınç minimum sergiler. Örnek olarak, propan+hidrojen sulphide [46] 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 [47] verilebilir. f eğrisi ise, yukarı doğru konkavdır ve bir sıcaklık minimumuna sahiptir. Örnek olarak, n-alkanol ve n- alkan [48] verilebilir.

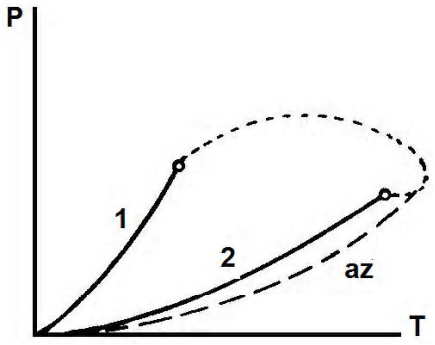


Şekil 3.11. Tip I karışımları için sürekli kritik çizginin altı muhtemel durumu [39].

van Konynenburg ve Scott [4, 5] hesaplamalarında göstermişlerdir ki eğer ikili karışım eşit büyüklükteki moleküllerden oluşuyorsa sürekli gaz-sıvı kritik çizgisi, maksimum-basınç azeotropisini sergiler. 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. Böyle davranan azeotropi genellikle, 'pozitif' , 'maksimum-basınç' veya 'minimum-kaynama' azeotropisi olarak adlandırılır.



Şekil 3.12. Maksimum basınç azeotropili Tip II faz davranışı [39].

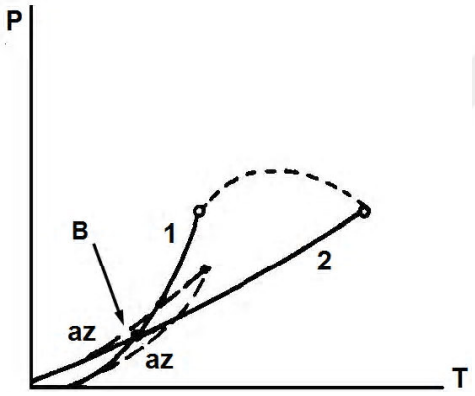


Şekil 3.13. Minimum basınç azeotropili Tip I faz davranışı [39].

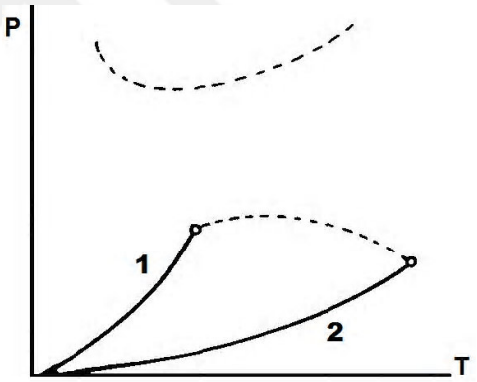
Şekil 3.13'de görüldüğü üzere "negatif", "minimum-basınç" veya "maksimum kaynama" azeotropisi de mümkündür. Örneğin, dimetileter+SO_2 [49] ikili sistemi

minimum basınç azeotropisi gösterir. Burada kritik çizgi bir maksimumluk sergiler. Hemen hemen bütün sistemler minimum basınç azeotropisi gösterirler ve farklı moleküller arasındaki etkileşme, gaz-sıvı kritik bölgesine karşılık gelen sıcaklıklarda yok olurlar. Bu duruma örnek olarak benzen+hexaflourbenzen [50-52] ikili sistemi gösterilebilir.

Saf bileşenlerin gaz basınç eğrileri bazen *P-T* düzleminde kesişirler. Bu kesişim noktasına Bancroft noktası denir. Bancroft noktalı ikili karışımlar, daima maksimum basınç azeotropisi gösterirler. Bancroft noktasıiçeren sistemler, çift azeotropi gibi özel bir azeotropi biçimi gösterebilirler. Çift azeotropi gösteren ikili sistemlere örnek Su+3-methylpyridine [53] olarak verilebilir. Şekil 3.14'da Bancroft noktası bulunduran faz diyagramını göstermektedir. Dikkat edilirse, her iki azeotropik çizgi bir azeotropik uç noktada son bulur.



Şekil 3.14. Bancroft noktası bulunduran Tip I karışımı [39].



Şekil 3.15. Yüksek basınç arıştırılamazlığı içeren Tip II faz davranışı [39].

Şekil 3.15 ise, yüksek basınç karıştırılamazlığı içeren Tip II faz davranışını göstermektedir. Her iki bilesen, alçak basınçlarda sıvı ve gaz fazlarda tamamen karışabilir; su+fenol [53] örnek olarak verilebilir. Yüksek basınçlarda sıvı-sıvı faz ayrışması meydana gelir. Bu olay 'yüksek- basınç karıştırılamazlığı' olarak adlandırılır. Bu tip faz davranışı bazen Tip VI' nın özel bir hali olarak düşünülebilir [39].

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 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 [39]. Nokta-tire çizgisi S_1S_2G üç faz çizgisini göstermektedir.

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

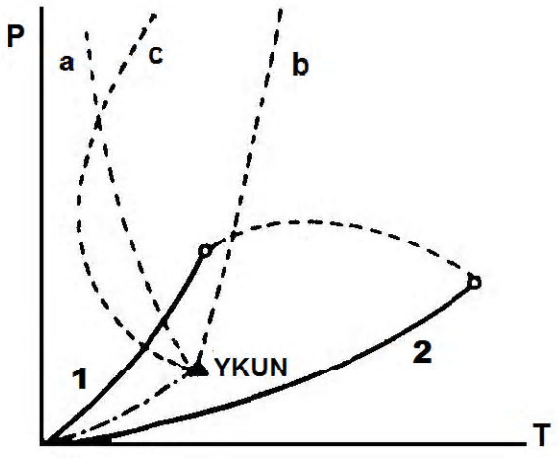
a: sıvı-sıvı kritik çizgisi *P-T* izdüşümünde negatif eğime sahiptir, yani

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x > 0 \text{ 'dır.}$$

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

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

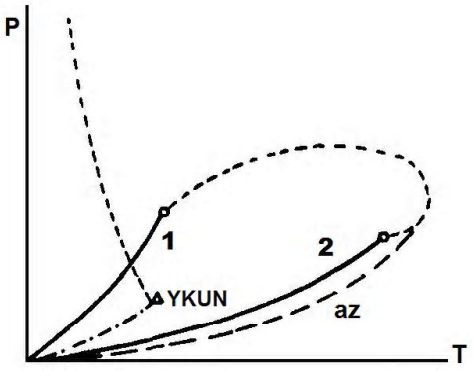
c: kritik çizgi YKUN' da bir negatif eğime sahiptir ve bir sıcaklık minimumunda yüksek basınçlarda pozitif eğimli bir sıvı-sıvı kritik çizgisine dönüşür.



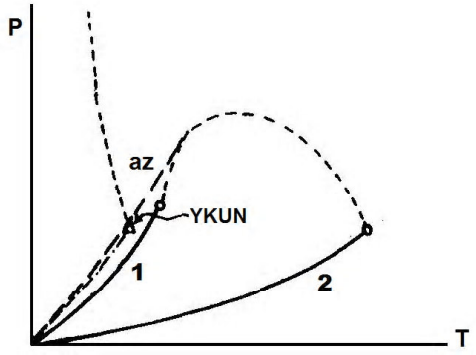
Şekil-3.16. Tip II karışımlarında kritik çizgilerin muhtemel biçimleri [39].

Tip II sistemlerinde maksimum veya minimum-basınç azeotropisi gözlenebilir. Minimum-basınç azeotropili Tip II faz davranışı, eşit büyüklükteki moleküller için van der Waals durum denkleminden hesaplanamamıştır. Örnek olarak CO_2+n-oktan [54] verilebilir. Su+fenol [55] sisteminde sıvı-sıvı karıştırılamazlığı kadar pozitif azeotropi oluşur. Sıvı-sıvı karıştırılamazlığı ile minimum-basınç azeotropi oluşumu son derece seyrektir. 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 [8]' un asetik acit+trietilamin 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 basınçlı iki sıvı kısmen karıştırılabildiği takdirde meydana gelir. Örnek olarak, heteroazetropi metanol+n-hekzan ve metanol+n-heptan [48, 55] karışımlarında gözlenmektedir.



Şekil 3.17. Maksimum basınç azeotropisine sahip Tip II faz davranışını gösteren ikili karışım [39].

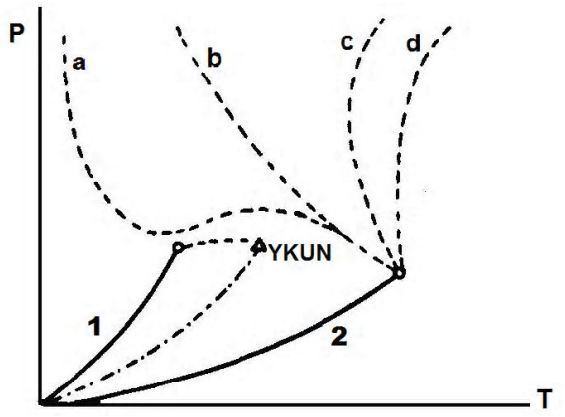


Şekil 3.18. Tip II-HA faz davranışı gösteren ikili karışım [39].

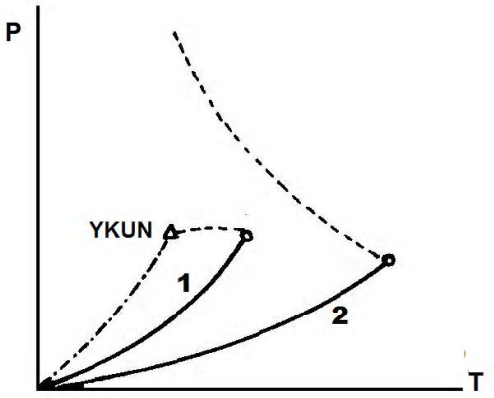
3.4.3. Tip III Faz Davranışı

Tip III 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' da olduğu gibi *P-T* izdüşümlerinde görülmektedir [39].

Tip III karışımına örnek olarak, bir basınç minimumuna ve bir basınç maksimumuna sahip olan sonra da sonsuz basınca doğru giden etan+metanol [56] sistemi verilebilir. Bu durum Şekil 3.19' da a çizgisiyle gösterilen durumu göstermektedir ve bu faz davranışı Tip III_m olarak adlandırılır, buradaki m indisi basınç minimumunu göstermektedir. Etan+nitrometan [57] 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 [58] 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. Bu durum Şekil 3.19'daki c çizgisine karşılık gelir. Örnek olarak, Ar, CH_4, N_2 verilebilir. Bu ikili sistemler Schouten ve arkadaşları tarafından ele alınmıştır [59, 60]. Daha çabuk buharlaşabilen bileşenin gaz basınç eğrisinin yukarısında bir yerlerde yer alan S_1S_2G üç-faz çizgisinin bulunduğu ikili karışımlar incelenmektedir. Tip III-H olarak da adlandırılan bu davranış tipine heteroazeotropi denilmektedir ve Şekil 3.20' de görüldüğü gibidir. Örnek olarak, H_2O+ en düşük n-alkandan n-$C_{24}H_{50}$' ye kadar olan karışımlar verilebilir [61].



Şekil 3.19. Tip III karışımlarının dört mümkün Durumu [39].

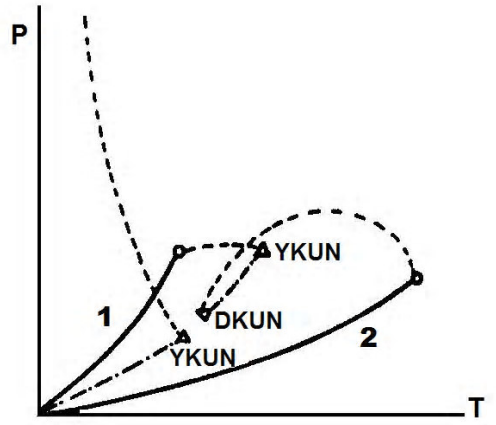


Şekil 3.20. Heteroazeotrop davranışı gösteren Tip III faz davranışı [39].

3.4.4 Tip IV Faz Davranışı

Tip IV faz davranışı Şekil 3.21'de görüldüğü gibi üç bağımsız kritik çizgi bulunmaktadır. Bunlardan biri, 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

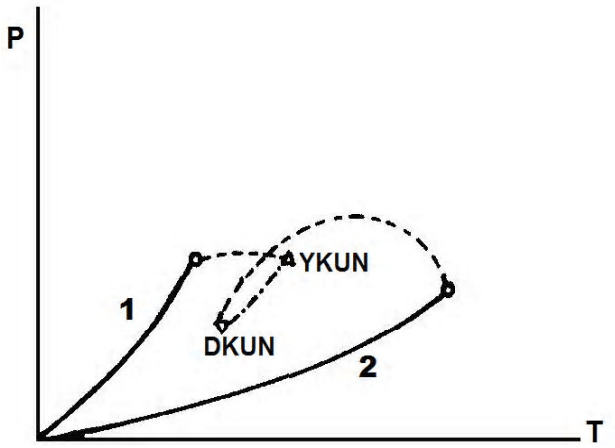
kritik çizgi, sıvı-sıvı karakterlerine sahip olup Tip IV faz davranışının metan+1-hekzan [62] ve CO_2+n-tridekan [63] ikili sistemlerinde meydana geldiği bilinmektedir.



Şekil 3.21. Tip IV faz davranışı [39].

3.4.5. Tip V Faz Davranışı

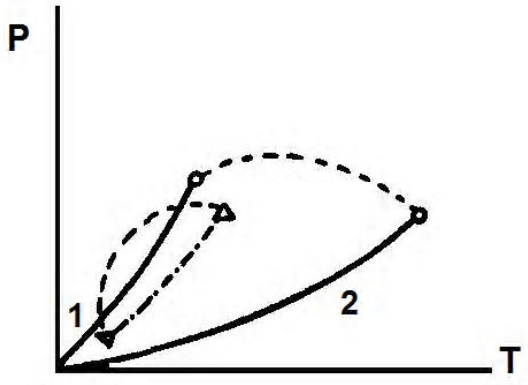
Tip V karışımları, Şekil 3.22'de görüldüğü gibi iki bağımsız kritik çizgi bulundurmakla beraber, Tip V karışımlarına uyduğu bilinen karışımların da bağımsız sıvı-sıvı kritik çizgisi katı fazın ortaya çıkması ile gölgelenebilir. Çok büyük farklı n-alkanların karışımları Tip V faz davranışı gösterir [39].



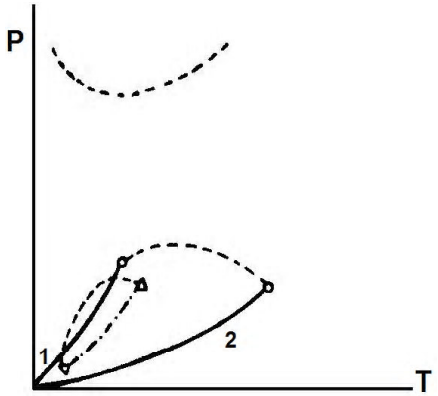
Şekil 3.22. Tip V faz davranışı [39].

3.4.6. Tip VI Faz Davranışı

Tip VI faz davranışını gösteren 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 her iki uç noktanın altında açılabilir. Kritik çizginin, her bir yarı-kararlı kısmı yerel kararsızlığın başladığı noktada son bulur. Kararlıyla birlikte, kritik çizginin yarı-kararlı ve kararsız kısımları bir kapalı kritik çizgi şeklindedir. Tip VI faz davranışı şematik olarak Şekil 3.23(a)'da görüldüğü gibidir ve burada 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 [64] 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.

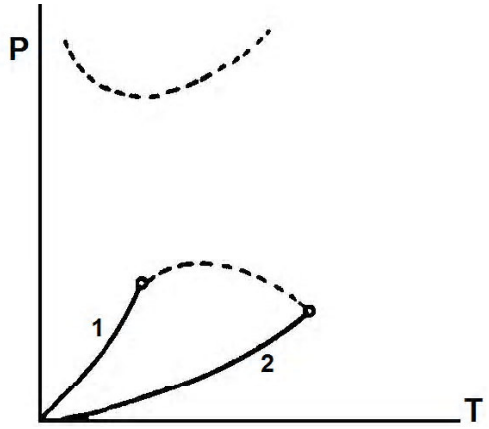


Şekil 3.23(a). Tip VI faz davranışı [39].

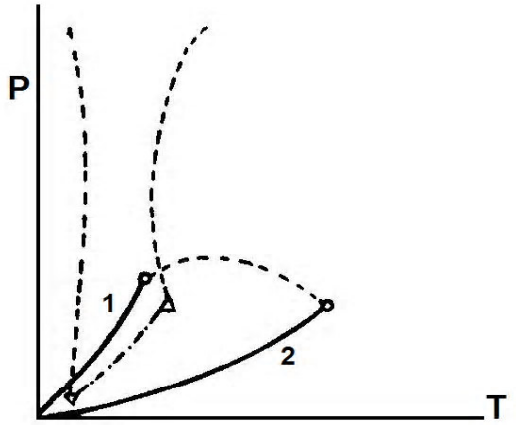


Şekil 3.23(b). Tip VI faz davranışının dört olası durumundan biri [39].

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



Şekil-3.23(c). Tip I faz davranışının özel bir hali olarak düşünülebilir [39].



Şekil-3.23(d). Tip VI faz davranışının dört olası durumundan biri [39].

Bu kısımda, Scott ve van Konyenburg'un 6 ana faz diyagramı ve bazı alt sınıfları örneklerle anlatıldı. Şekil 3.23 (a)-(d)'de yine küçük üçgenlerden △ gösterimi Yüksek Kritik Uç Noktayı, ▽ gösterimi ise Düşük Kritik Uç Noktayı göstermektedir.

3.5. Faz Diyagramlarında Özel Noktalar ve Faz Geçiş Durumları

Faz davranışı değişimlerine sadece etkileşmeler ve sadece farklı moleküller arasındaki büyüklük farkı etki etmeyip her ikisinin bir birleşimi etki eder. Bu sebeple, baskın gelen faktör, faz davranışında belirli geçişlere neden olur [39]. Değişik faz davranışı tipleri bir haritada yerleştirilebilir ki buradaki maksat, ikili sıvı-gaz davranışlarının tartışmalarında kolaylık sağlamak içindir. van Konynenburg ve Scott [4, 5] bu doğrultuda inceleme yapanlardan ilk isimler olmuştur. van Konynenburg ve Scott, bu haritayı 'master diyagramı' olarak adlandırmıştır, daha sonraları ise 'global faz diyagramı' terimi de kullanılmıştır [7].

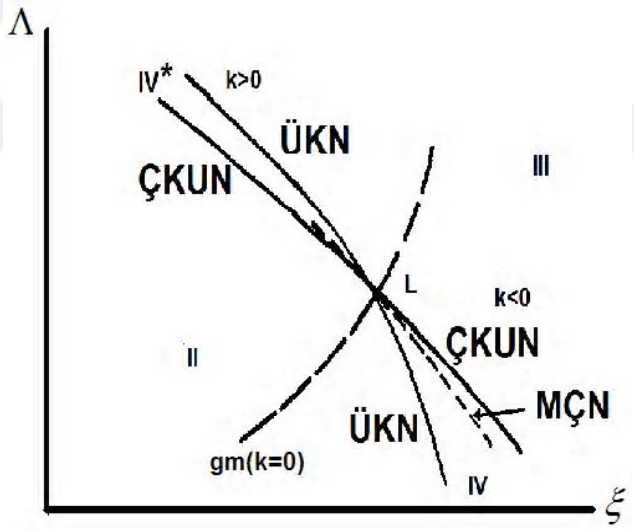
van der Waals durum denklemi ile kritik çizgileri inceleyen ve sınıflandıran van Konynenburg ve Scott [4, 5]'un kullandığı boyutsuz parametreleri bu tezde kullanılan parametreler cinsinden,

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

şeklinde yazabiliriz.

Şekil 3.24' deki enerji parametreleri uzayında, L ile gösterilen nokta ve civarında ikili karışımlar için van der Waals denkleminin kritik çizgilerini inceleyen Meijer [18] bu noktayı van Laar noktası olarak adlandırmıştır. Bu noktayı veren enerji parametreleri ilk olarak van Laar tarafından hesaplanmıştır [65, 66].

Dikkat edilirse, Şekil 3.24'de IV* bölgesi, IV bölgesinden çok daha dardır ve bu davranış tipini gözlemlemek oldukça zordur. ÇKUN, çift kritik uç noktayı; MÇN, matematiksel çift noktayı; ÜKN, üçlü kritik noktayı gösterir. Şekil 3.24' de gm, $w_{12} = 2(1-k)\sqrt{w_1 w_2}$ şeklinde geometrik ortalamayı göstermektedir. k düzeltme faktörüdür. $k=0$ kesikli çizgisi geometrik ortalama şartını gösterir.



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 [18].

3.5.1. Üçlü Kritik Nokta

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

Eğer, bir sistemin serbest enerjisini tanımlayabiliyorsak, bir üçlü kritik noktayı şöyle elde edebiliriz: Serbest enerjinin türevini alarak,

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

şeklinde konsantrasyonların bir fonksiyonu olarak sıcaklık (spinodal sıcaklık) elde edilebilir. Burada x_1 ve x_2 sırayla bileşen 1 ve bileşen 2'nin mol-kesirleri; w_1, bileşen 1; w_2, bileşen 2; ve w_{12} ise bileşen 1 ve bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametreleridir. Bir sonraki türev,

$$\chi = \chi\left(x_1, x_2; w_1, w_{2,} w_{12}\right) \tag{3.10}$$

şeklinde bize kritik çizgiyi verir.

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

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

ile verilen yarı kararlılığın kararsızlığa dönüştüğü bir noktaya sahip olması şartıdırr [14-21, 66]. İkincisi ise,

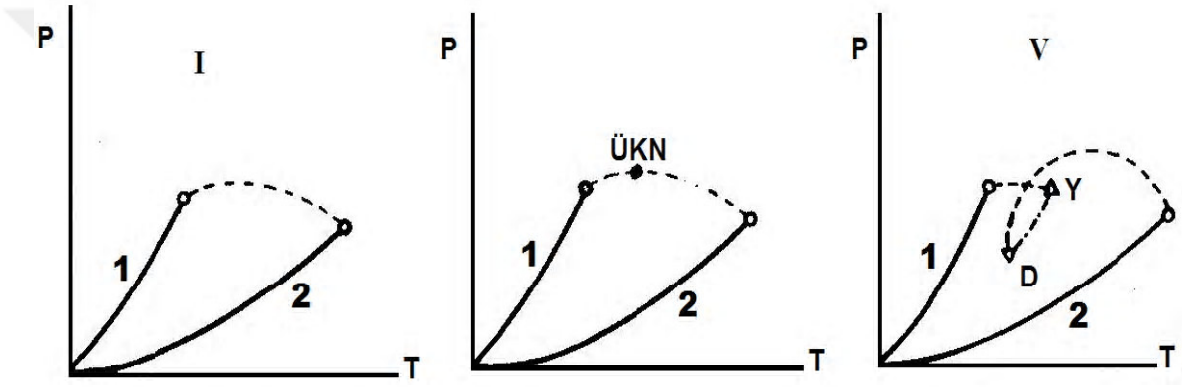
$$\frac{\partial \Sigma}{\partial x_1}\alpha_2 + \frac{\partial \Sigma}{\partial x_2}\alpha_1 = 0 \tag{3.12}$$

ile, bu yarı kararlı ve kararsız kritik çizginin birleşmesi şarttır. Denklem (3.11) ve (3.12) kullanılan α_1 ve α_2 terimleri,

$$\alpha_1 = \alpha_1\left(x_1, T\right) \qquad \text{ve} \qquad \alpha_2 = \alpha_2\left(x_2, T\right)$$

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

Şekil 3.25' de görülen 1 ve 2 işaretli koyu çizgiler buhar basıncı eğrileridir. 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. Küçük üçgenlerden △ gösterimi Yüksek Kritik Uç Noktayı, ▽ gösterimi ise Düşük Kritik Uç Noktayı göstermektedir.



Şekil 3.25. *P-T* düzleminde üçlü kritik nokta [39].

Tip I faz davranışının gaz-sıvı kritik çizgisi, bir üçlü kritik noktada kesilmek üzeredir. 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.

3.5.2. Çift Kritik Uç Nokta

Kritik çizginin kendi üzerinde bir geçiş noktasına sahip olması durumunda bir çift uç noktaya sahip olduğu söylenir. Şekil 3.25' da görüldüğü gibi, kritik çizginin eğimi çift kritik uç noktasında S_1S_2G üç faz çizgisinin eğimine eşittir [39]. Bu şarttan hareket edilerek çift kritik uç noktası elde edilerek ya da formül olarak Denklem (3.10) eşitliği ile verilen kritik çizgisinin,

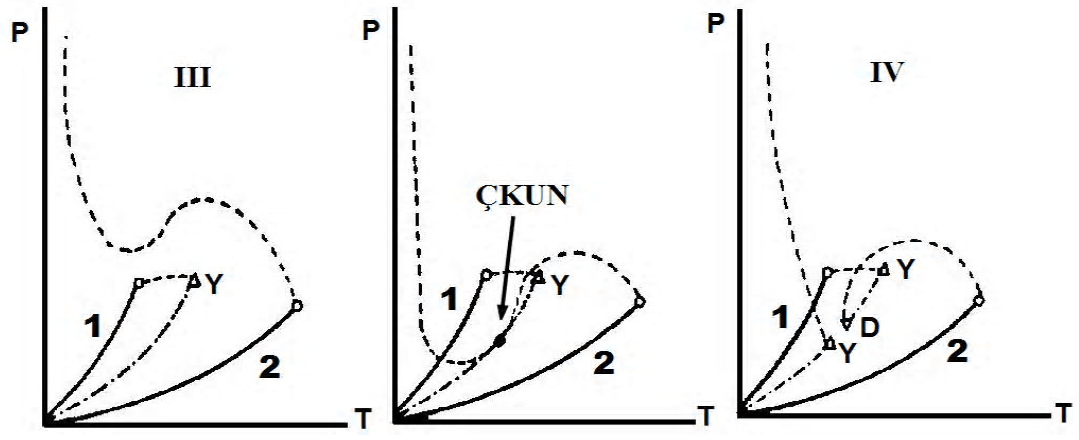
$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 \qquad (3.13a)$$

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

şeklinde konsantrasyonlara göre türevi alınıp bu iki eşitliğin çözümü ile elde edilebilir. Bu düşünce, spinodal eğrinin eğiminin x_1-x_2 düzleminde belirsiz olması gerçeğinden hareket edilerek çıkarılabilir [13].

Şekil 3.26', yine bir geçiş durumu olarak, iki faz davranışı arasındaki 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 △ gösterimi Yüksek Kritik Uç Noktayı, ▽ gösterimi ise Düşük Kritik Uç Noktayı (DKUN) göstermektedir.

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 [39].



Şekil 3.26. *P-T* düzleminde ÇKUN. Tip III ve Tip IV faz davranışı arasında ÇKUN yoluyla geçiş durumunun *P-T* izdüşümü [39].

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 [7].

3.5.3. Matematiksel Çift Nokta

İki tip faz davranışı arasındaki bir başka geçiş durumu matematiksel çift nokta (MÇN) ile verilir. Bir 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,

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

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

Matematiksel çift nokta için,

$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 \qquad ; \qquad \frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \tag{3.14}$$

ve

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial x_1}\alpha_2 + \frac{\partial \Sigma}{\partial x_2}\alpha_1 = 0 \tag{3.15}$$

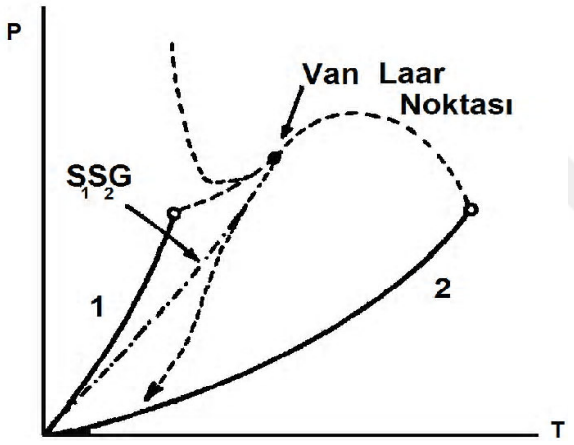
şartların hepsi sağlanmalıdır [13-21].

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 [18, 39]. 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 [13, 18, 19] tarafından kapsamlıca verilmiştir ve yine Meijer ve arkadaşları [13], üçlü kritik nokta aynı zamanda matematiksel çift nokta ise yani, bu iki özel nokta çakışık ise bu noktayı van Laar noktası olarak adlandırmaktadırlar. 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 [13, 18, 19], 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* düzlemlinde kapsamlıca incelemişlerdir.



Şekil 3.27. van Laar noktalı bir ikili karışımın *P-T* izdüşümü [39].

4. BÖLÜM

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

4.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli

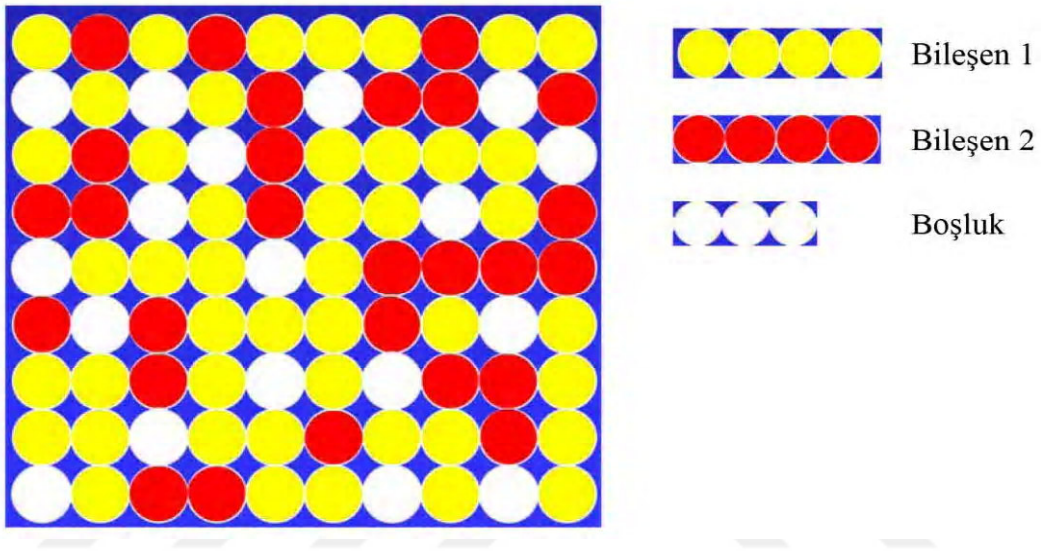
İki bileşenli karışım sistemlerinin kritik davranışlarını incelemiş olan Guggenheim, örgü modelini geliştirmiştir [67]. Eğer, karışımın serbest enerjisinde bir artış olursa homojen karışım iki faza ayrışır. Ancak bu model, buhar sıvı dengeleri için kullanılamaz.

Tek bileşenli bir sistem için örgü-gaz modeli, farklı yoğunluklarda birlikte bulunan iki fazı verir. İki bileşenli örgü gaz modeli, tek bileşenli örgü-gaz modelini ve iki bileşenli bir sistem için Guggenheim'in örgü teorisini birleştirir. Bu durum, bileşenlerden birinin moleküllerinin ne benzer moleküllerle ne de farklı moleküllerle etkileştiği üçlü bir sistem için kurallı çözeltiler teorisidir [59].

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, 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, 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 $-N_1 w_1$ olur. Aynı şekilde bileşen 2 için $-N_2 w_2$ olur. Farklı iki molekül arasındaki etkileşme enerjisi,

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

olur. Burada, w_0 değişim enerjisidir. 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 [59],

$$F_c = -N_1 w_1 - N_2 w_2 + N x_0 x_1 w_1 + N x_0 x_2 w_2 + N x_1 x_2 w_0 + NkT\left(x_1 lnx_1 + x_2 lnx_2 + x_0 lnx_0\right)$$

(4.1)

olarak yazılır. Örgü noktası başına konfigürasyonel enerji ise,

$$f\left(x_1, x_2\right) = -x_1 w_1 - x_2 w_2 + x_0 x_1 w_1 + x_0 x_2 w_2 + x_1 x_2 w_0 + kT\left(x_1 lnx_1 + x_2 lnx_2 + x_0 lnx_0\right)$$

(4.2)

olur [59]. Burada, T sıcaklık; $x_1 = N_1/N$, $x_2 = N_2/N$ ve $x_0 = N_0/N$ olmak üzere konsantrasyonlardır. Değme durumundaki iki fazın, bileşenlerinin kimyasal

potansiyellerinin ve basınçlarının her iki fazda da aynı olması şartı vardır. Kimyasal potansiyel *f* cinsinden,

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

olur ve basınç ise

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

formunu alır, 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 denklemi için Helmholtz serbest enerjisi [7],

$$F = -NRTln\left[\left(\frac{V}{Nb} - 1\right)\right] - a\frac{N^2}{V} + NRT\left(x_1 lnx_1 + x_2 lnx_2\right) + N\left[x_1 f_1(T) + x_2 f_2(T)\right] \tag{4.5}$$

şeklindedir. Burada V hacim, R gaz sabiti; $f_1(T)$ve $f_2(T)$, faz dengelerinde fazla etkili 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 van der Waals durum denklemini verir, yani

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

elde edilir. Burada a ve b'nin mol-kesirlerine bağlı olduğu kabul edilir. Denklem (4.6)'da, b nin bir sabit ve a'nın da

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

şeklinde kuadratik bir formda olduğu kabul edilir. Üç durumlu sistemlerle karşılaştırma olabilmesi için denklem (4.5) eşitliği,

$$\bar{G} = F\frac{b}{RTV} \tag{4.8a}$$

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

şeklinde yeniden yazılırabilir [7] 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,

$$P_\sigma = \bar{a}xy + \bar{b}xy + \bar{c}xy + xlnx + ylny + (z-\sigma)lnz \tag{4.9}$$

şeklinde yeniden bir serbest enerji tanımlanırsak [7], burada $x=\gamma_1$, $y=\gamma_2$ ve $z = 1-\gamma_1-\gamma_2 = 1-x-y$ olmak üzere,

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

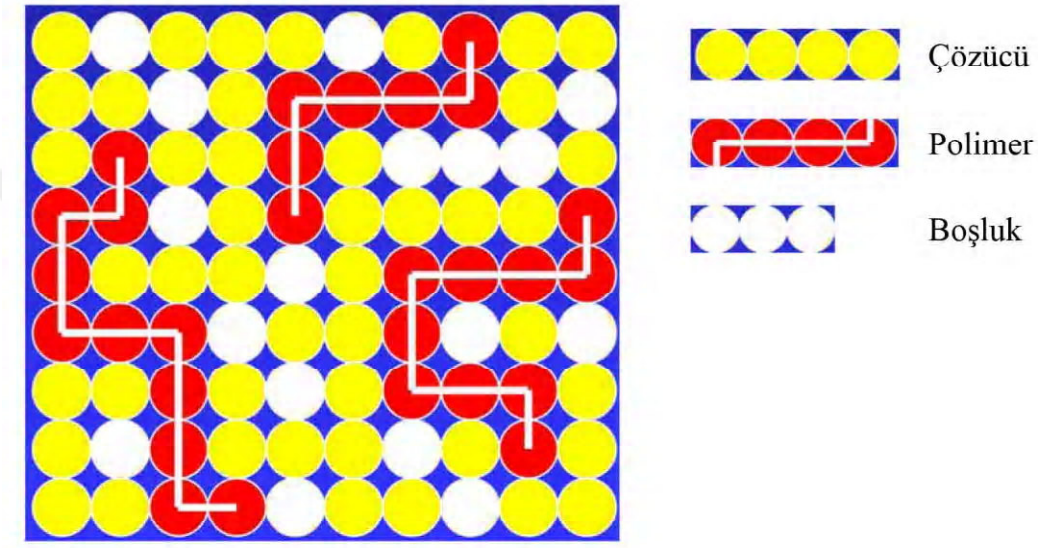
dır. Eğer $\sigma = 0$ olursa P_σ ifadesi, $\bar{G}$ Gibbs potansiyeli ile özdeştir diyebiliriz. Öte yandan $\sigma = 1$ olarak alındığında, üç durumlu model ile van der Waals modeli arasındaki fark sadece, *b*'nin sabit, *a*'nın ise denklem (4.7) formunda olması ve denklem (4.9) serbest enerjisine *–lnz* ilave terimidir.

4.3. Polimer Çözeltiler için Flory-Huggins Tompa Modeli

Flory- Huggins teorisi, polimer karışım sistemlerinin kritik faz davranışlarını izah etmek için geliştirilmiştir [68].

Şekil 4.2'de şematik olarak verildiği gibi, Flory-Huggins Tompa Modeli [69], 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 bir polimer) 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 [70, 71].



Şekil 4.2. Flory-Huggins Tompa modelinin şematik gösterimi.

Serbest enerji ifadesi, moleküler alan yaklaşımında örgü noktalarını işgal etme ihtimaliyetleri cinsinden ifade edilir. Şöyle ki n_1, bileşen 1 moleküllerince işgal edilen; rn_2, polimer moleküllerince işgal edilen ve n_0 ise ne çözücü ne de çözünen moleküllerince işgal edilen (yani boşluklar) örgü nokta sayısı ve de toplam örgü noktası sayısı ise $L = n + rn_2 + n_0$ olsun. Böylece, $x_1 = \frac{n_1}{L}$ çözücü moleküllerinin konsantrasonunu, $x_2 = \frac{r\,n_2}{L}$ ise polimer moleküllerinin konsantrasonunu göstermek üzere form itibarıyla serbest enerji,

$$F(x_1, x_2) = U - TS \tag{4.10}$$

şeklindedir. Bu serbest enerji ifadesinde, T sıcaklığı k_B Boltzman sabiti cinsinden ve S entropisi $1/\mathrm{k_B}$cinsindendir. Sistemin U iç enerjisi, w_1, w_2, w_{12} etkileşme enerjisi parametreleri olmak üzere,

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

ile, S entropisi ise r , polimer zincirindeki halka sayısı ya da zincir uzunluğu faktörü olmak üzere

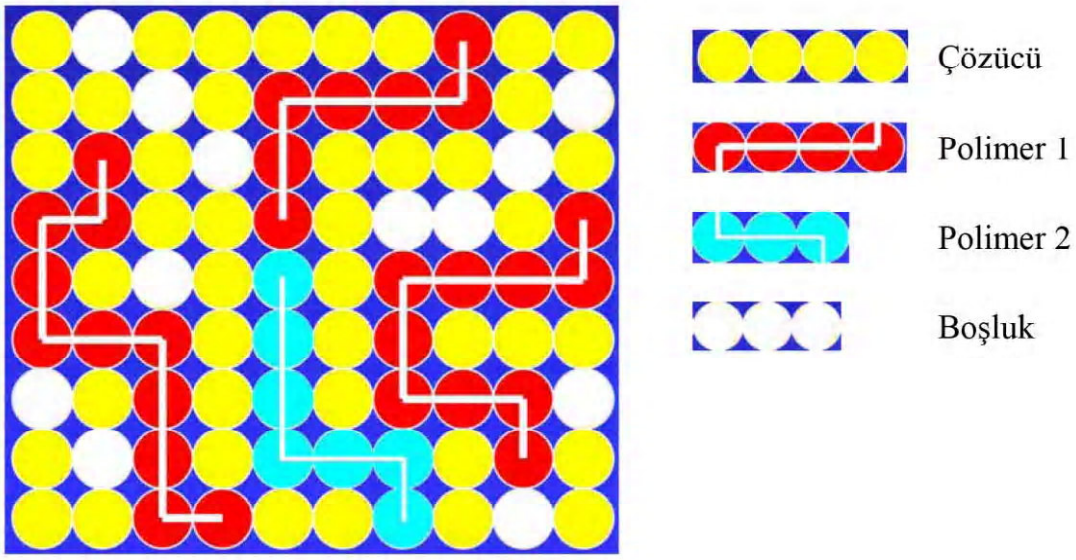
$$S = -\left(x_1 l\mathrm{n}\, x_1 + \frac{1}{r} x_2 l\mathrm{n}\, x_2 + x_0 l\mathrm{n}\, x_0 \right) \tag{4.12}$$

ile verilir [13, 19].

4.4. Modife Edilmiş Tompa Modeli

Gençaslan [3, 33], 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 moleküllerin bir kristalin örgü noktalarına yerleşmiş oldukları düşünüldüğünde, 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. Bu da Flory-Huggins Tompa modeline benzerdir. Ancak, yeni modelde farklı olarak bir yerine iki farklı tipte polimer molekülü vardır.

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, aynı kalırken karışımı oluşturan bileşenlerin mol-kesirleri, sırayla



Şekil 4.3. Modifе edilmiş Tompa modelinin şematik gösterimi.

$x_1 = \frac{r_1 n_1}{L}$, $x_2 = \frac{r_2 n_2}{L}$ 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 $L = r_2 n_2 + r_2 n_2 + n_0$ ile verilir ve ayrıca, $x_1 + x_2 + x_0 = 1$ olacağı (normalizasyon şartı) aşikârdır. Dolayısıyla (4.12) ile verilen S entropisi,

$$S = -\left(\frac{x_1}{r_1} l\mathrm{n}\, x_1 + \frac{x_2}{r_2} l\mathrm{n}\, x_2 + x_0 l\mathrm{n}\, x_0 \right) \tag{4.13}$$

halini alır [13, 19]. Burada r_1 ve r_2, sırasıyla polimer 1 ve polimer 2'nin zincir uzunluğu faktörleridir.

4.5. van der Waals Durum Denklemi ve Modifе Edilmiş Tompa Modelinin Kombinasyonuyla ile Bulunan Yeni Model

Son zamanlarda 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 $x_1 - x_2$ [1] hem de birleştirilmiş basınç-sıcaklık-yoğunluk $P^* - T^* - x$ (burada ki basınç ve

sıcaklık indirgenmiş değerlerdir ve $x = {x_2}/{x_1 + x_2}$) düzlemlerinde [32] incelemişlerdir. Bunu yaparken, daha önce polimer karışım sistemleri için modife ettikleri Tompa modeli [29-31] ile eşit büyüklüklü moleküllerin ikili karışımları için kullanılan van der Waals denklemini [6, 7] birleştirmek suretiyle geliştirdikleri yeni bir modeli kullanmışlardır. Sonuçları, yine Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına [4, 5] 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 [1, 32] 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 teorik çalışanların kullandığı $x_1 - x_2$ düzleminde araştırılacaktır. Dolayısıyla bu başlık altında, söz konusu yeni modelin serbest enerji ifadesi ve durum denklemini vermek uygun olacaktır.

Yeni model için (4.10) ve (4.11) denklemleri yine aynı kalırken S entropisi, σ parametresinin de ilavesiyle [1, 32],

$$S = -[\frac{x_1}{r_1} l\mathrm{n}\, x_1 + \frac{x_2}{r_2} l\mathrm{n}\, x_2 + (x_0 - \sigma) l\mathrm{n}\, x_0] \tag{4.14}$$

şeklindedir ki σ parametresi, her bir bileşen için için b van der Waals hacim parametresi rolünü oynar. Böylece, örgü noktası başına serbest enerji ifadesi,

$$\begin{aligned} f(x_1, x_2) = \frac{F(x_1, x_2)}{L} &= -(w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) \\ &\quad + T[\frac{x_1}{r_1} l\mathbf{n}\, x_1 + \frac{x_2}{r_2} l\mathbf{n}\, x_2 + (x_0 - \sigma) l\mathbf{n}\, x_0] \end{aligned} \tag{4.15}$$

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 kullanılan olan yeni model [1, 32] 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, bu modelin eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karşımlar için van der Waals denklemiyle birleştirilmesiyle geliştirilen yeni modelde kullanılınca bu faktörler, karışımı oluşturan bileşen moleküllerinin büyüklük faktörleri rolünü oynar. Bu yaklaşım, sadece serbest enerji ifadesinde biçimsel bir değişiklik olmayıp σ 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 Model Kullanılarak Karışımların Global Faz Davranışları

İlk bölümde belirtildiği üzere, karışımların (özellikle kritik ve süperkritik bölgede) bilim ve teknolojideki önemi gittikçe artmaktadır. Özellikle, Süperkritik Akışkan Çıkarımı (Supercritical Fluid Extraction) ve Süperkritik Akışkan Kromotografisi (Supercritical Fluid Chromotography) gibi yeni ayrıştırma tekniklerinin yanı sıra yağ ve akaryakıt endüstrisinde, kimyada, jeoloji ve minerolojide hayati önemdedir. Bu nedenle karışımların, bilhassa kritik ve süperkritik bölgedeki davranışlarının çok iyi bilinmesi gerekir. Ne var ki karışımların, özellikle kritik ve süperkritik bölgedeki global faz davranışları açıklamak için şu ana kadar kullanılan çok sayıda durum denklemi, global faz uzayındaki her bir bölge için deneysel sonuçlara uygunluk açısından hala tam tatminkar değildir. Bu alanda kullanılan durum denklemlerinin bir literatür özeti, yine giriş kısmında verilmişti. Bu çalışmada ise, Gençaslan ve Keskin [1, 32] tarafından geliştirilen yeni bir model kullanılarak eşit büyüklükte olmayan moleküllerden oluşan ikili karışımların global faz davranışları mol-kesirleri düzleminde ele alınacaktır.

5.2. Hesaplama Detayları

Karışımların global faz davranışlarını anlamanın ve bunların bir gruplandırılmasının veya 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 türevlerinin hesaplanması gereklidir.

5.2.1. Serbest Enerji ve Durum Denklemi

Yeni model için (4.15) eşitliği ile verilen Helmoltz serbest enerjisi

$$PV_0 = -F + x_1 \frac{\partial F}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial F}{\partial x_2} \tag{5.1}$$

şartında [12] kullanılırsa

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

olarak sistemin durum denklemi elde edilir [1, 32] 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

Enerji parametreleri uzayında, önemli bir faz geçiş mekanizmasının gerçekleştiği van Laar noktası, Kesim 3.5.4'de verilmişti. Şimdi, bu nokta ve civarında ikili gaz-sıvı karışımların faz davranışlarını görmek için önce kritik çizgilerin elde edilişini 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 determinantını, yani spinodal şartını ve daha sonra van Laar noktası civarında kritik çizgilerin hesaplanışını görelim.

Sistemin serbest enerjisinin Hessian determinantı [13, 19, 32],

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

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

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

şeklindedir. (5.3) eşitliği, 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, yani kabaca kritik noktaların yeri, Helmholtz serbest enerjisinin üçüncü türevi ile, yani

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

eşitliği ile bulunur [13, 19, 32]. Denklem (5.3) ve (5.4)'nin (5.5)'de kullanılmasıyla kritik çizgi denklemi,

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

olarak elde edilir [1, 32]. Böylece (5.6) eşitliği genel olarak, yani kararlı, kararsız veya yarı kararlı olup olmadığına bakmaksızın kritik çizgiyi verir. Kritik çizginin hangi kısmının kararlı, hangi kısmının kararsız veya yarı-kararlı olduğunu tespit etmek için ilave hesaplamalar gereklidir. Bu ise,

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

formunda [13, 19, 32], serbest enerjinin bir sonraki dereceden türevi ile bulunabilir. Bu ifade ve (5.6) denklemi, spinodal sıcaklığın elimine edilmesiyle bulunur ki bu, 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 σ'nın muhtelif değerleri için nümerik olarak hesaplandı. x_1 ve x_2'nin bir fonksiyonu olarak kritik çizgileri veren data uygun bir grafik çizim

programına aktarılarak x_1-x_2 düzleminde kritik çizgiler ifade edilmiş oldu. Böylece elde edilen faz diyagramları Kesim 5.3'de verilecektir.

Kesim 3.5.4'de belirtildiği üzere van Laar noktası, ilk olarak Meijer tarafından [18], enerji parametreleri uzayında bir nokta olarak tarif edilmektedir ki bu noktada sistem hem matematiksel çift nokta hem de üçlü kritik noktaya sahiptir, yani bu iki özel nokta çakışır (bakınız Şekil 3.24). Eğer kritik çizgiler birbirleri ile kesişiliyorlarsa (spinodal çift nokta olarak da düşünebilir) bir matematiksel çift noktaya sahiptir denir. Bu nokta, yani matematiksel çift nokta,

$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 \; ; \; \frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \tag{5.8}$$

türevlerinin ortak çözümünü gerektirir [13, 19, 32]. Üçlü kritik nokta ise (5.7) denklemi ve

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

denkleminin ortak çözümü ile elde edilir [13, 19, 32]. Böylece, Denklem (5.8) ve (5.9)'nin kullanılmasıyla, eşit büyüklükte moleküllerden oluşan karışımlar için van der Waals denkleminin kullanılmasıyla, van Laar noktasını veren enerji parametreleri,

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

olarak bulunur ki geometrik ortalama kuralından $w_{12} = (1-k)\sqrt{w_1 w_2}$ 'dir ve buradaki k bir ayar parametresi olup bu tezde $k=0$ kullanıldı. Yine aynı durum için van Laar nokktasının $x_1 - x_2$ düzlemindeki koordinatları,

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

şeklinde bulunur [13, 19, 32]. Şimdi, yeni modelde öne sürülen r_1 ve r_2 molekül büyüklük faktörlerinin 1'den farklı olmasıyla beraber, matematiksel çift nokta artık üçlü

kritik nokta olmaz, yani bu iki nokta enerji parametreleri uzayında çakışmaz. Böylece, van Laar noktasını tekrar elde etmek içinin bir Δw parametresi tanımladık, öyle ki denklem (5.10),

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

olarak yazılabilir. Sonuç itibarıyla, farklı molekül büyüklük faktörleri için, enerji parametreleri uzayında ne kadar değişiklik olması gerektiği görülebilir ki gerek teorik ve gerekse deneysel çalışanlar için önemli bir kazanımdır. Teorik hesaplamalar sonucu elde nümerik çözümler sonucunda elde edilen faz davranış tiplerinin, deneysel çalışanlara da ışık tutacağını umuyoruz.

5.2.3. Kullanışlı Özel Referans Noktaları

Bir faz diyagramında, kritik çizgiler için başlangıç veya bir referans noktasının seçilmesi çok kullanılışlı olacaktır. Referans noktaları olarak, kritik çizgilerin x_1 ve x_2 eksenleri ile kesişimlerini kullanmak uygundur. Böyle üç nokta vardır: C_1 saf bileşen 1'in; C_2 saf bileşen 2' nin; 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 bulduğu noktayı temsil eder.

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

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

şeklinde "ayrılabilir" olduğu göz önüne alınırsa S_1 , S_2 ve S_0 'ın üçüncü türevleri sırayla s_1''' , s_2''' ve s_0''' ile gösterilsin. Bu durumda, (5.6) ile hesaplanan kritik çizgi ifadesi,

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

formunda yazılabilir. Şimdi C_i özel noktaları, uygun $s_i''' = 0$ şartı ile tayin edilebilirler. Böylece C_i noktasının (i=0, 1 2) koordinatları aşağıdaki gibi bulunur:

C_0 :

$$s_1''' = s_2'''$$

$$\frac{1}{r_1 x_1^2} = \frac{1}{r_2 x_2^2} \rightarrow \sqrt{r_1}\, x_1 = \sqrt{r_2}\, x_2 \quad ve \quad x_1 + x_2 + x_0 = 1 \rightarrow x_1 = 1 - x_2$$

$$\Rightarrow \quad x_2 = \frac{\sqrt{r_1}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}} \;;\; x_1 = \frac{\sqrt{r_2}}{\sqrt{r_1} + \sqrt{r_2}}$$

C_1 :

$$s_1''' = s_0'''$$

$$\frac{1}{r_1 x_1^2} = \frac{x_0 + 2\sigma}{x_0^3} \quad \rightarrow \quad x_0^3 = r_1 x_1^2 (x_0 + 2\sigma) \; ve \; x_1 + x_2 + x_0 = 1 \rightarrow x_0 = 1 - x_1$$

$$r_1 x_1^3 - x_1^3 - r_1 x_1^3 + 3x_1^2 - 2r_1 \sigma x_1^2 - 3x_1 + 1 = 0$$

denkleminin çözülmesiyle ve

C_2 :

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

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

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

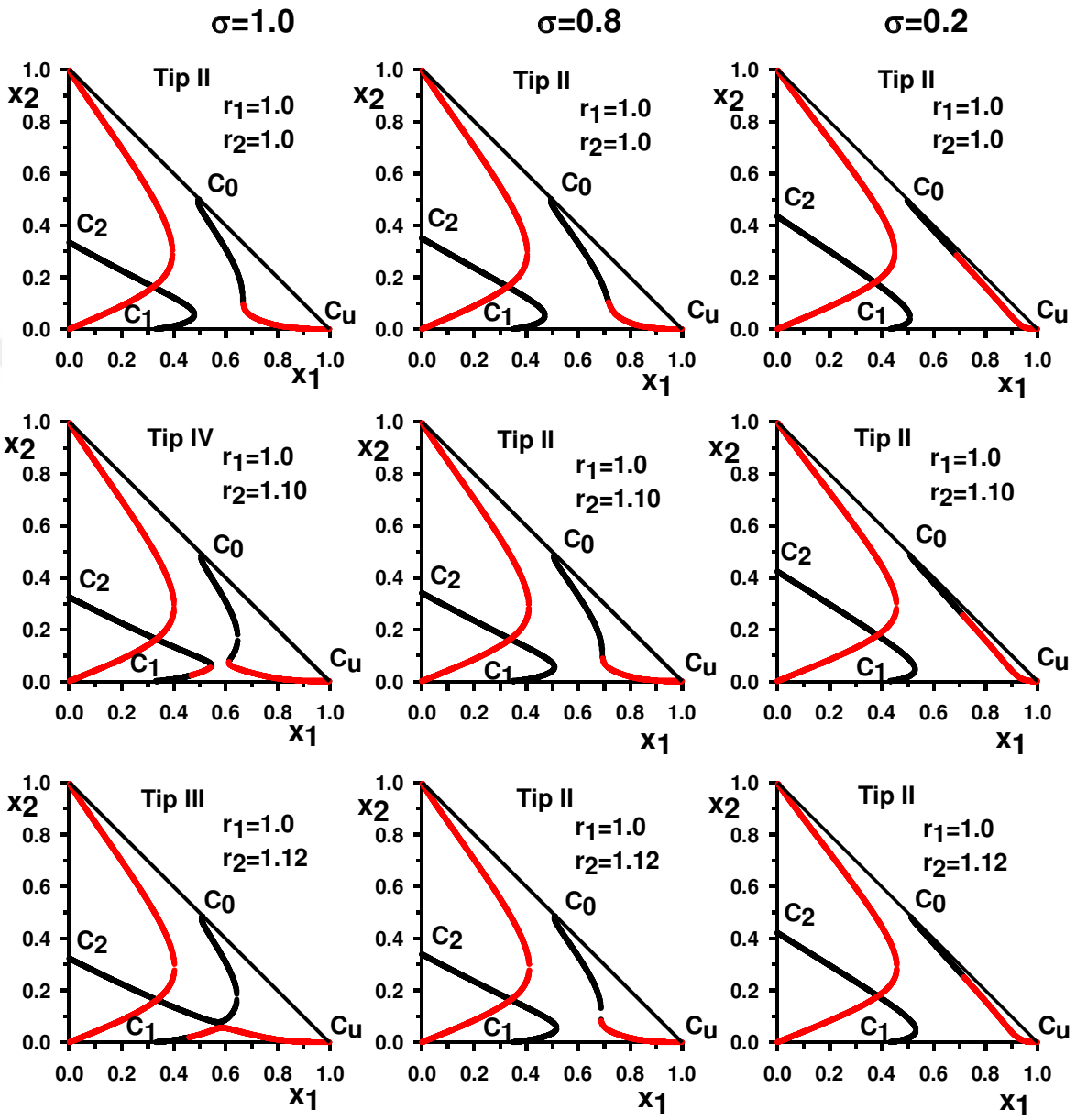
denkleminin köklerinin çözülmesiyle elde edilir. Dikkat edilirse, bu özel noktaların hiçbiri enerji parametrelerine bağlı değildir.

5.3. Faz Geçişleri

Nümerik hesaplamalar neticesinde elde edilen faz diyagramları, tezin bu kısmında verilmiştir. Tüm hesaplamalarda, etkileşme enerjisi parametreleri $w_1 = 1, w_2 = 2{,}884550237 + \Delta w,\quad w_0 = 0{,}4877574910$ 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. Elde edilen çok sayıda (yaklaşık üç bin) faz diyagramlarını değerlendirirken içlerinden, daha ziyade sistem parametrelerinin faz geçişleri üzerine etkisini ilk bakışta göreceğimiz tarzda olan diyagramlar seçildi ve bunların sunumunu da akıcı halde arz etmek için şekiller şu şekilde organize edildi: Tezde, Δw ve σ parametresinin yanısıra, molekül büyüklük faktörleri r_1 ve r_2'nin muhtelif değerleri için $x_1 - x_2$ mol kesirleri düzleminde elde edilen faz diyagramları, 3 satır ve üç sütun halinde, dokuz gruptan oluşan şekiller halinde sunulmuştur. Tüm şekillerde Δw'nin çeşitli değerleri için ilk sütün $\sigma = 1,0$; ikinci sütün $\sigma = 0,8$ ve üçüncü sütün $\sigma = 0,2$ alınarak oluşturulurken, satırlarda ise r_1 ve/veya r_2 değişmektedir. Daha iyi takip edilebilmesi için bu sistem parametreleri ve Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre faz diyagram tipleri her bir şekil üzerinde belirtilmiştir. Aynı enerji parametresi kullanılmasına rağmen molekül büyüklük faktörlerinin faz geçişlerine etkisini görmek için alt alta gelen diyagramlara dikkat edilmelidir.

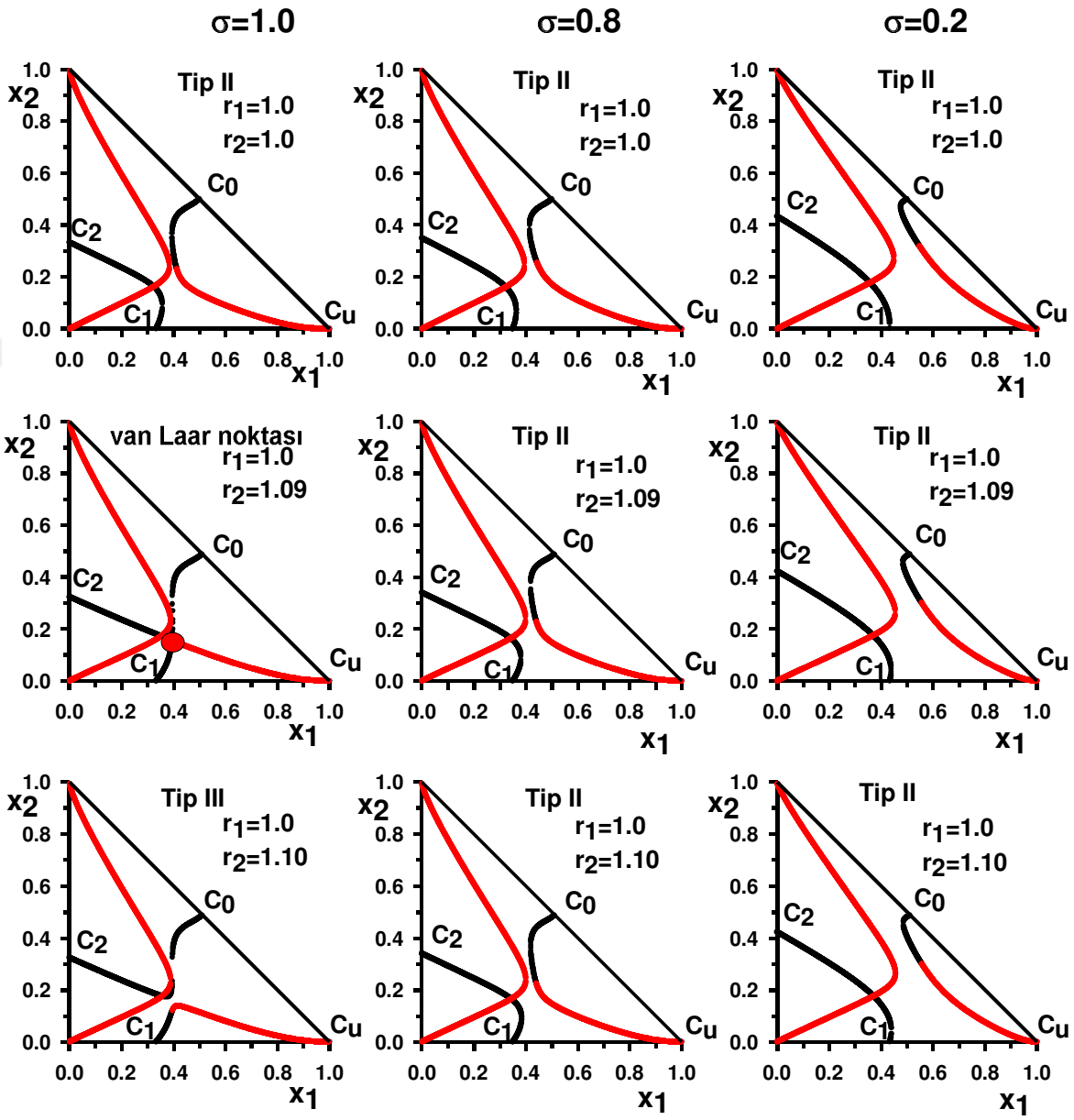
Şimdi, sistem parametrelerinin seçimine göre elde edilen faz diyagramlarını ve faz geçiş durumlarını veren şekiller çok sayıda olduğundan bunları birer alt başlık halinde verip en sonunda yorum yapmak daha uygun olacaktır.

5.3.1. Tip II-IV-III Geçişleri



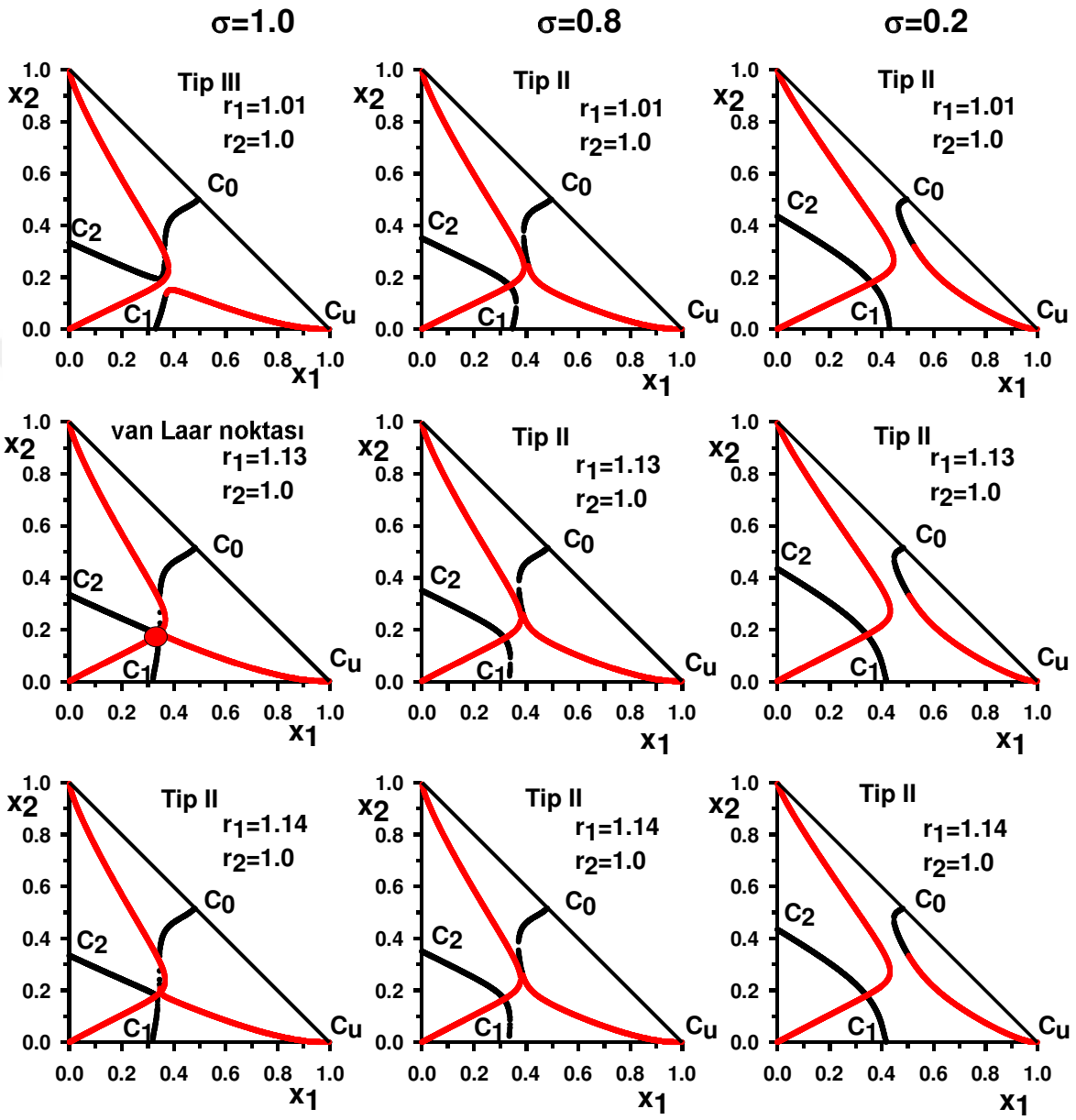
Şekil 5.1(a). Etkileşme enerjisi parametreleri $w_1 = 1, w_2 = 2{,}884550237 + \Delta w$, $w_0 = 0{,}4877574910$ ve farklı molekül büyüklük faktörleri r_1 ve r_2 için kritik çizgilerin $x_1 - x_2$ düzleminde görünüşleri. Tüm şekillerde $\Delta w = 0{,}441011194$ ve $r_1 = 1$ kullanılmış olup sağa doğru σ değerleri, aşağıya doğru ise r_2 faktörü değişmektedir.

5.3.2. Tip II-van Laar Noktası-III Geçişleri



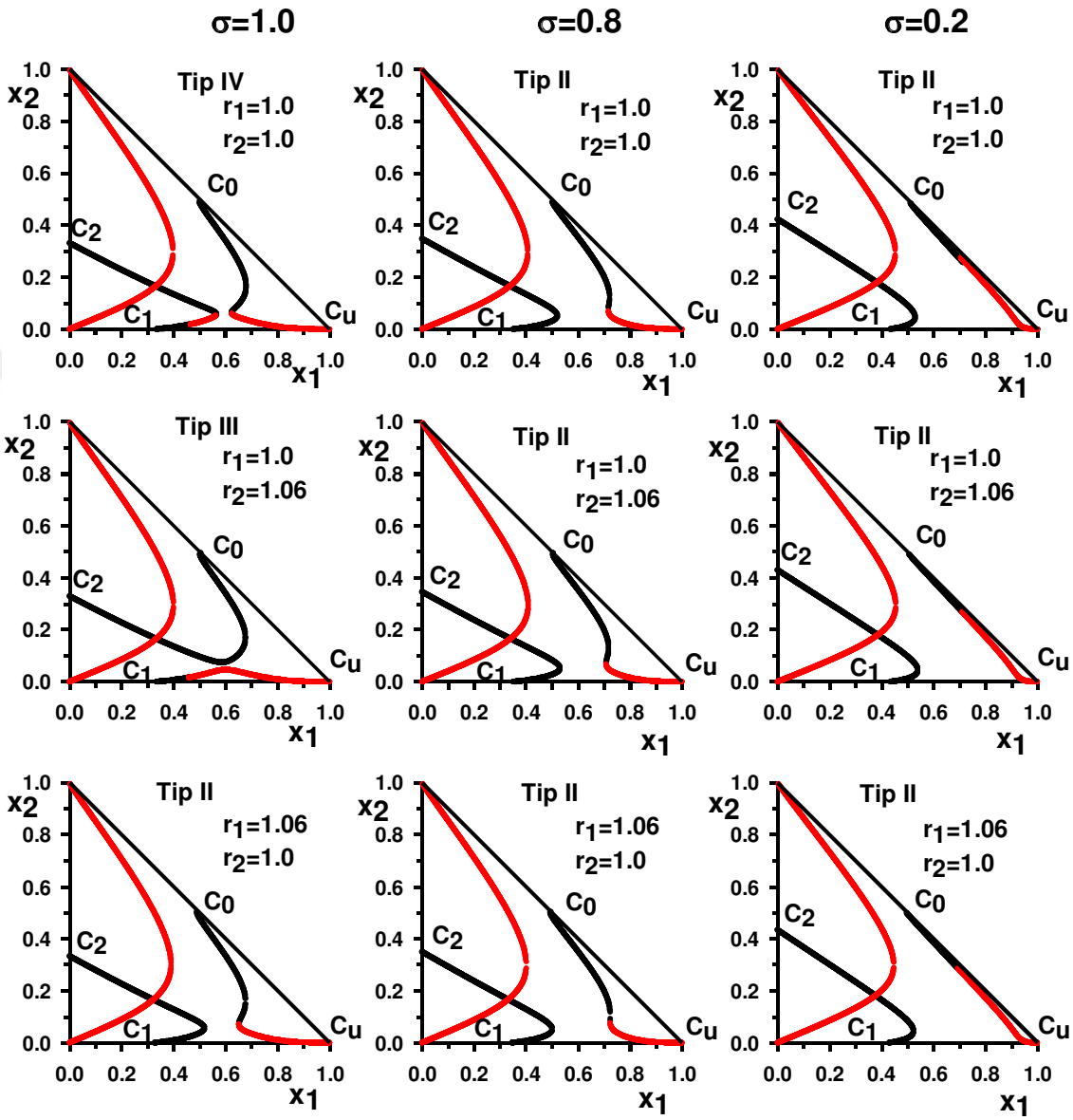
Şekil 5.1(b). Şekil 5.1(a) ile aynı fakat bu kez negatif bir sapma yani $\Delta w = -0,368150022$ kullanılmıştır. Yine, molekül büyüklük faktörlerinden $r_1 = 1$ sabit kalırken, sağa doğru σ değerleri, aşağıya doğru ise r_2 faktörü değişmektedir.

5.3.3. Tip III-van Laar Noktası-II Geçişleri



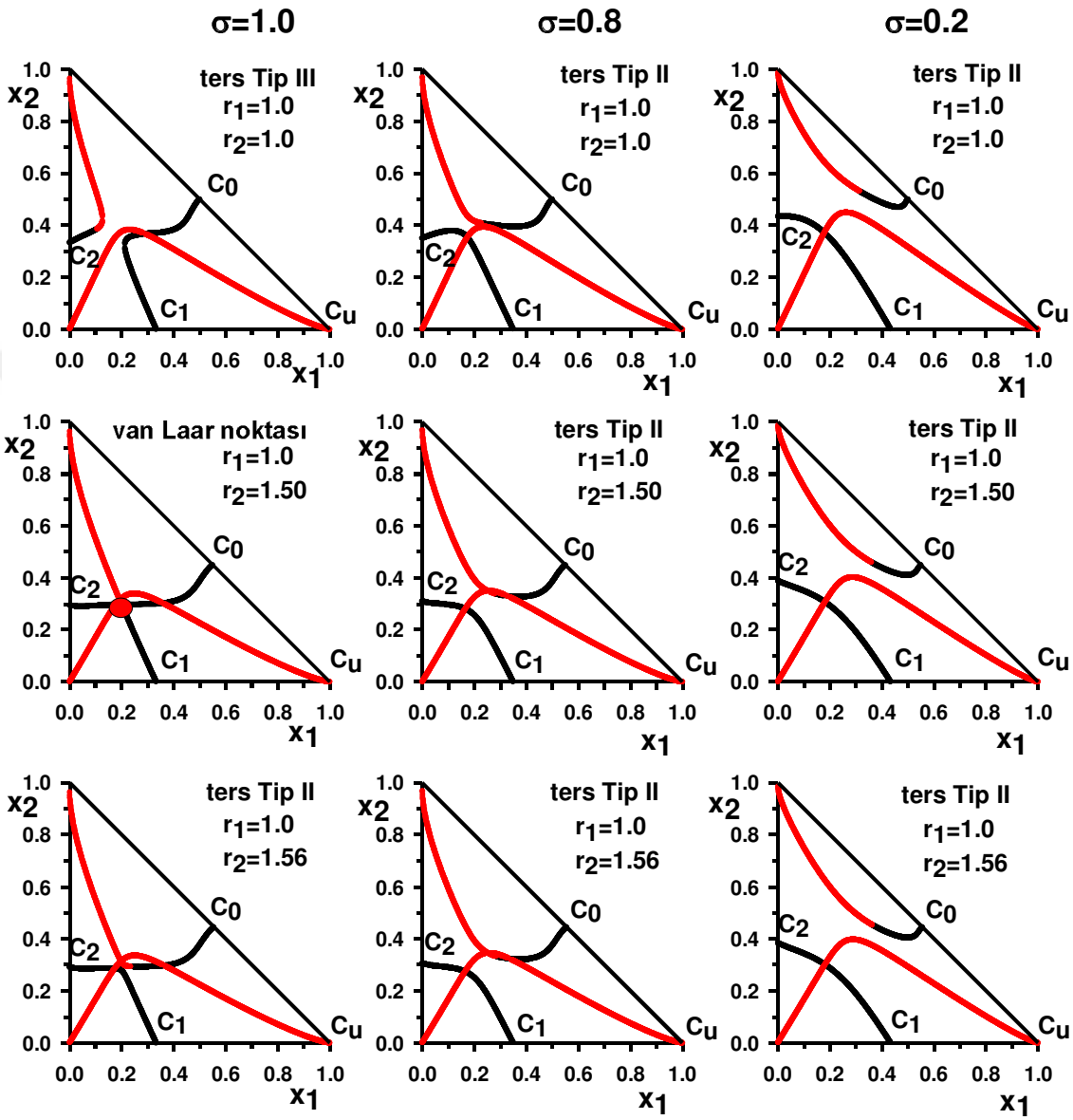
Şekil 5.1(c). Şekil 5.1(b) ile aynı fakat bu kez molekül büyüklük faktörlerinden $r_2 = 1$ şeklinde sabit tutulurken aşağıya doğru r_1 faktörü değişmektedir.

5.3.4. Tip IV-III-II Geçişleri



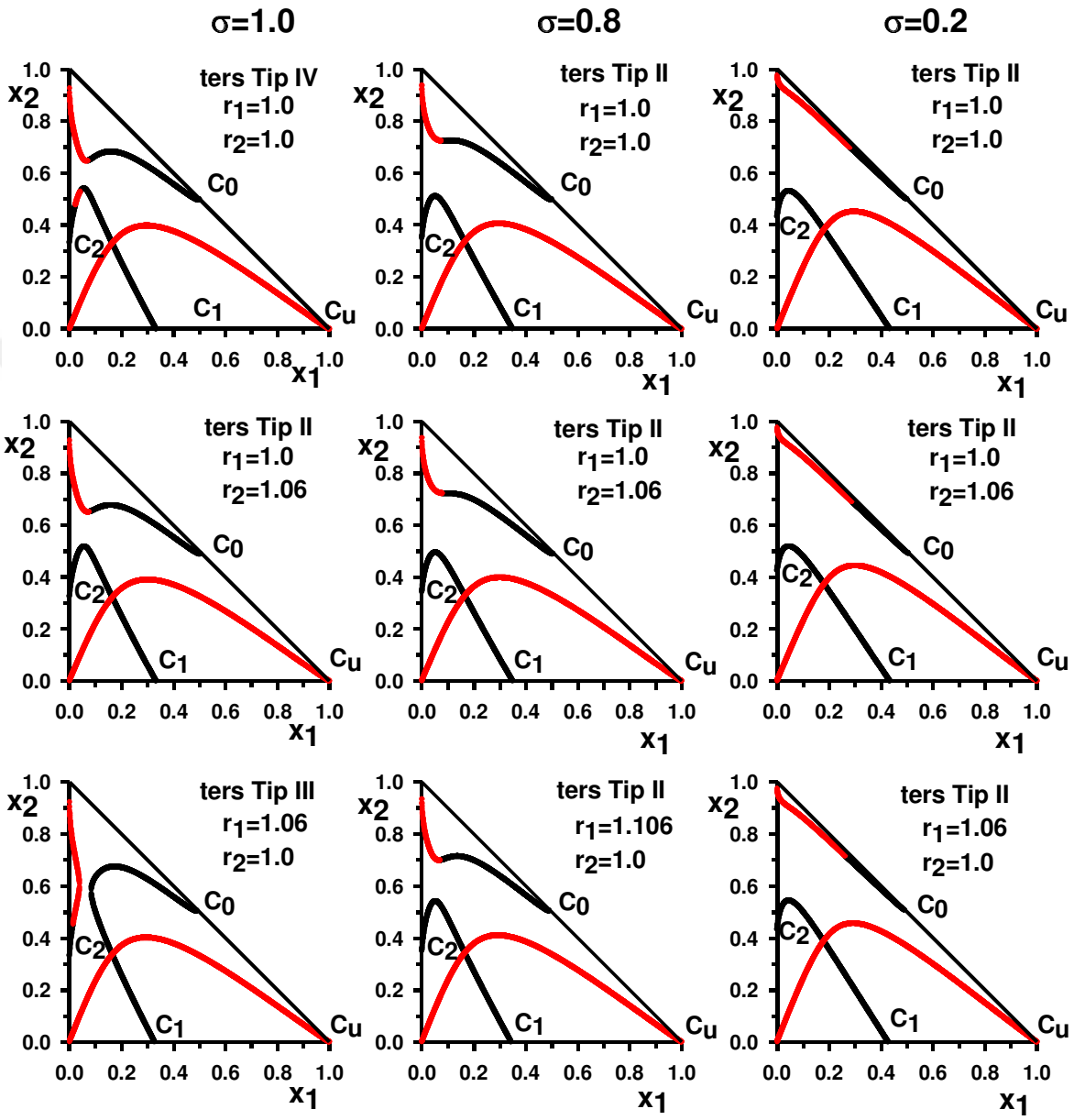
Şekil 5.1(d). Şekil 5.1(a) ile aynı fakat bu kez $\Delta w = 0,664466572$ kullanılmıştır. İlk satırda $r_1 = r_2 = 1$ kullanılırken, ikinci ve üçüncü satırda r_1 ve r_2 değerleri karşılıklı olarak değiştirilmiştir. Yine, sağa doğru σ değerleri azalmaktadır.

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. Yine, sağa doğru σ değerleri azalmaktadır.

Elde edilen faz diyagramlarının yorumları için şunları söyleyebiliriz: $\Delta w = 0,441011194$ için hesaplanan Şekil 5.1 (a)'yı ele alalım. İlk satırda molekül büyüklük faktörleri $r_1 = r_2 = 1$; $\sigma = 1$ olup sütunlara göre σ 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 noktası C_u kararsız (üç-faz çizgisi) kritik çizgisi parçası ile birleşerek $C_0 - C_u$ kolunu oluşturmaktadır ki bu davranış bir tip II davranışıdır. Δw aynı kalırken σ'nın azaldığı sütunlara dikkat edilirse faz davranış yine tip II olarak kalmaktadır. Ayrıca belirtelim ki tüm şekillerde $x_2 = 0$'dan başlayıp $x_2 = 1$'e giden ve D harfine benzeyen kritik çizgi parçası tamamen kararsız olup bu tür faz diyagramlarında ve gaz geçişlerinde bir etkisi yoktur.

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 (kararsız) içerir, yani C_2 ve C_1 kritik noktaları bir üç faz çizgisi üzerinden birbirine bağlanırken $C_0 - C_u$ kolu, $C_2 - C_1$ koluna doğru kıvrılmaktadır ki bu ise bir tip IV davranış tipidir. Aynı enerji parametresi ama azalan σ'yı temsil eden ikinci ve üçüncü sütunu ise tip II davranışıdır.

Şekil 5.1 (a)'nın üçüncü satırında ise, bileşen 2'nin molekül büyüklük faktörü $r_2 = 1,12$ olana kadar artırıldığında ancak bir 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 bit tip III davranış tipidir. Yine, aynı enerji parametresi ama azalan σ'yı temsil eden ikinci ve üçüncü sütun ise tip II davranışıdır.

Bur kısımda Şekil 5.1 (a) için, kullanılan sistem parametrelerine göre hesaplanan kritik çizgilerin sadece kolları ve bağlanış biçimleri üzerinde duruldu. Zira, Scott ve van Konynenburg [1, 2] ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırması, kritik noktaların bağlanış biçimleri ve üç faz çizgisinin mevcudiyetine göre oluşturulmuştur. Bu bağlamda, diğer şekiller de benzer şekilde yorumlanmış ve faz davranış tipleri sadece her bir şekil üzerinde belirtilerek sıkıcı anlatımlardan kaçınılmıştır. Son bölüm olan sonuç ve tartışma kısmında, sistem parametreleri ve buna göre kritik noktaların bağlanış

biçimleri tablo halinde özetlenmiştir. Bir teorik çalışma olan bu tezde, önemli olan sistem parametrelerine göre faz davranış tipini belirlemektir; her bir davranış tipi için literatürde yüzlerce karışım çifti örnek verilebilir ki genel bilgiler kısmında kısaca bu örneklerden bahsedilmişti.

Burada, şekiller arasındaki bariz farklılıkları vurgulamak adına belirtmekte fayda vardır ki Şekil 5.1 (e) ve (f) de olduğu gibi, seçilen sistem parametresine göre ters (invers) faz davranış tipleri gözlenebilmektedir. Ters tiplerinde, davranış rolü olarak bileşen 1 ve bileşen 2'nin kritik noktalarının yer değiştirdiği görülür. Yani, tip III'de $C_2 - C_0$ ve $C_1 - C_u$ kolları ters tip III'de $C_1 - C_o$ ve $C_2 - C_u$ kolları olarak ortaya çıkar.

6. BÖLÜM
SONUÇ VE TARTIŞMA

İkili gaz-sıvı karışımların kritik faz davranışlarını anlamak için çok sayıda çalışma yapılmaktadır. İkili gaz-sıvı karışımların kritik davranışlarını açıklamak için en iyi yol, sistemin serbest enerji ifadesinin yazılması ve dolayısıyla kritik çizgilerinin elde edilmesidir. Bu tezde amacımız, Gençaslan ve Keskin tarafından geliştirilen yeni model [1, 32] kullanılarak, farklı molekül büyüklük faktörleri için, ikili karışımların van Laar noktası ve civarındaki global faz davranışlarını inceleyip bu özel nokta ve civarında başka faz davranış tiplerinin de olup olmadığını araştırmaktı.

Önce karışım sisteminin serbest enerji ifadesi kullanılarak analitik hesaplamalar yapıldıktan 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 bulunan data uygun bir grafik programına aktarılarak kritik çizgiler mol-kesirleri düzleminde ifade edildi. 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 diyagram davranışları, Scott ve van Konynenburg faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışılmıştır. Burada belirtilmelidir ki $\Delta w = 0$ alındığında eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karşımlar için, yani $r_1 = r_2 = 1$ van Laar noktası elde edilir. Özetle Δw parametresi, van Laar noktasından ne kadar uzaklaşıldığını gösterir. Öte yandan σ, van der Waals denklemindeki b parametresine tekabül eder.

Elde edilen faz diyagramları, Δw'nin farklı değerleri için $\sigma = 1,0$; $\sigma = 0,8$ 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.

σ	r_1	r_2	C_1-C_2	C_1-C_w	C_2-C_0	C_0-C_w	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.

σ	r_1	r_2	C_1-C_2	C_1-C_w	C_2-C_0	C_0-C_w	Tip
Δw = 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
Δw = -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
Δw = -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, yeni model [1, 32] kullanılarak 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 tipII-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.

Elde edilen sonuçlar, Türk Fizik Derneği 32. Uluslararası 2016 kongresinde sunulacaktır. Ayrıca sonuçlar, bu teze paralel olan ancak faz diyagramlarının birleştirilmiş basınç-sıcaklık-yoğunluk ($P-T-x$) düzleminde hesaplanıp sergilendiği grubumuzdan başka bir arkadaşın (Rabiye ŞENTÜRK) yüksek lisans tez çalışması ile birleştirilerek yazılan 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 performansını araştırmak, gelecekteki araştırmamıza değer bir çalışma olacaktır. Çünkü bu tip faz diyagramları da, karışımı oluşturan bileşen molekülerinin etkileşme enerjisinin muhteviyatı hakkında önemli bilgiler içerir.

KAYNAKLAR

1. M.Gençaslan and M. Keskin, 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.

2. 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.

3. M.Gençaslan, M.Keskin and P.H.E.Meijer, The Schouten et al. Model Applied to Polymer Mixture Solutions, **Physica A 216**, 397, 1995.

4. 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.

5. P. H. van Konynenburg and R.L Scott, Critical phenomena and phase equilibria in binary van der Waals mixtures, **Phil. Trans. 298 A**, 495, 1980.

6. D. Furman, S. Dattagupta and R. B. Griffiths, Global Phase Diagram For Three-Component Model, **Phys. Rev. B 15**, 441, 1977.

7. D. Furman, R. B. Griffiths, Global Phase Diagram For a Van der Waals Model of a Binary Mixture, **Phys. Rev. A 17**, 1139, 1978.

8. J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, Liquids and Liquid Mixtures, Butterworths Monographs in Chemistry, London, 1982.

9. V. A. Mazur, L. Z. Boshkov, V. G. Murakhovsky, Global phase behavior in binary Lennard-Jones mixtures, **Phys. Lett. A 104**, 415, 1984.

10. V. A. Mazur, L. Z. Boshkov, V. B. Fedorov, Phase equilibria in 2-component Lennard- Jones systems, **Dokl. Akad. Naukk SSSR 282**, 137, 1985.

11. Z. Boshkov, V. A. Mazur, Phase equilibria and critical lines of Lennard-Jones molecules in binary-bixtures, **Russ. J. Phys. Chem. 60**, 29, 1986.

12. 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.

13. 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.

14. P. H. E. Meijer, M.Napiorkowski, The Three-State Binary Gas-Liquid Lattice Model, **J. Chem. Phys. 86**, 5771, 1987.

15. P. H .E. Meijer, Soc. Fr. de Chimie, Int. Symp .on Supercritical Fluids, Oct.17-19, Nice, M. Perrut ed ., Vol.1, 239, 1988.

16. P. H. E. Meijer, Study of the Critical line and Its Double Point in the Intermediate Model, **Physica A 512**, 359, 1988.

17. P. H. E. Meijer, I. L. Pegg, Structure of the critical lines for the lattice gas model, **Physica A 174**, 391, 1991.

18. P.H.E. Meijer, The van der Waals Equations of State Around the van Laar Point, **J. Chem. Phys. 90**, 448, 1989.

19. 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.

20. 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.

21. 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.

22. J. M. H. Levelt Sengers, The discovery of Type-IV binary fluid phase behavior, **Fluid Phase Equilibria 222**, 339, 2004.

23. 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.

24. 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.

25. 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.

26. 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.

27. M. Gençaslan, P. H. E. Meijer, M. Keskin and A. H. L. Levelt, Closed Critical Loops in Phase Diagrams, **The Journal of Supercritical Fluids 7**, 107, 1994.

28. M. Gençaslan, Investigation of the global phase behavior of polymer mixtures in the shield region, **J. Chem. Phys. 136**, 224901, 2012.

29. 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.

30. M. Gençaslan, Y. Bilgin and M. Keskin, Systematic investigation of the global phase behavior in polymer mixtures in the pressure-temperature plane, **J. Chem. Phys.133**, 234112, 2010.

31. M. Gençaslan, Y. Bilgin and M. Keskin, Systematic investigation of the global phase behavior in polymer mixtures in the density-density plane, **Fluid Phase Equilibria 301**, 191, 2011.

32. 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.

33. W. J. Moore, Physical Chemistry, Fifth Edition, William Clowes (Beccles) Limited, Beccles and Londan, 1981.

34. A. W. Adamson, Understanding Physical Chemistry, Third Edition, The Benjamin Cummings Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1980.

35. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Pres, London, 1963.

36. L. D. Landau, E. M. Liftshizt, Statistical Physics, Third Edition, Pergamon Press, Chapter 2 and 9, Oxford, 1980.

37. 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. 2 and 9, 163, 2001.

38. 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.

39. A. van Pelt, Ctitical Phenomena in Binary Fluid Mixtures, Ph. D. Thesis, Technical University of Delf, Holland, 1992.

40. E. J. Partingon, J. S. Rowlinson and J. F. Wenston, The Gas Liquid Critical Temperatures of Binary Mixtures**, Trans. Faraday Soc. 56**, 479, 1960.

41. C. P. Hicks and C. L. Young, Critical Temperatures of Mixtures of Quasi-Spherical Molecules, **Trans. Faraday Soc. 67**, 1605, 1971.

42. H. S. Booth and J. M. Carter, The Critical Constant of Carbon Dioxside-Oxygen Mixtures, **J. Phys Chem. 34**, 2801, 1930.

43. G. H. Zenner and L. I. Diana, Liquid-Vapor Equilibrium Compositions of Carbon Dioxside-Oxygen-Nitrogen mixtures, Chem. Eng. Progr., Symp. Ser. 44, 59, 36, 1963.

44. A. Kreglewski and W. B. Kay, The Critical Constant of Conformal Mixtures, **J. Phys. Chem. 73**, 3359, 1969.

45. S. C. Pak and W. B. Kay, The Critical Properties of Binary Hydrocarbon Systems, **Ind. Eng. Chem. Fundam 11**, 255, 1972.

46. W. B. Kay and G. M. Ramboseck, Liquid-Vapor Equilibrium Relations in Binary Systems. Propan- Hydrogen Sulfide Systems, **Ind. Eng. Chem. 45**, 221, 1953.

47. W. B. Kay, P-T-x Diyagrams in the Critical Region. acetone-n-alkane Systems, **J. Phys. Chem. 68**, 827, 1964.

48. 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.

49. 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.

50. W. J. Gaw and F. L. Swinton, Occurence of Double Azeotropy in the Binary Systems hexaflourobenzene+benzene, **Nature 212**, 283, 1966.

51. W. J. Gaw and F. L. Swinton, Thermodynamic Properties of Binary Mixtures Containing hexaflourobenzene, **Trans. Soc. 64**, 2023, 1968.

52. A. P. Schmidt anda H. Schwarz, Phase Equilibrium Measurement in Binary System of 2,6-dimethylpyridine and 2-, 3- or 4- methylpyridine and of hexaflourobenzene and benzene, Annual Meeting AICHE, Washington D.C., 1988.

53. G. M. Schneider, Druckeinflup Auf Die Entmischung Flüssinger Systeme. II. Löslichkeit von H_2O und D_2O in methylpyridinen und methylpiperidinen, **Z. Phys. Chem. NF. 39**, 187, 1963.

54. G. M. Schneider, Druckeinflup Auf Die Entmischung Flüssinger Systeme. IV. Entmischung Flüssiger n-Alkan-CO_2-Systeme bis -60^o und 1500 bar, Messungen zum Problem der sog. Entmischung in der Gasphase, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70**, 10, 1966.

55. A. Zawissa, High-Pressure Liquid-Vapour Equilibra, Critical State, and $p(V_m,T,x)$ to 448.15 K and 4.053 Mpa for $\{xC_5H_{14}+(1-x)CH_3OH\}$, **J. Chem. Thermodynamics 17**, 941, 1985.

56. 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.

57. 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 ethaneup to 1000 bar, **Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 80**, 1310, 1976.

58. J. de Swaan Arons and G.A.M. Diepen. Gas-Gas Equilibria, **J. Chem. Phys. 44**, 2322, 1966.

59. J. A. Schouten, C. A. Ten Seldam, N.J. Trappeniers, The Two-Component Lattice-Gas Model, **Physica 73**, 556, 1974.

60. J. A. Schouten, Phase Equilibria in Binary Systems at Very High Pressures, **Physics Reports 172**, 33, 1989.

61. E. Brunner, Fluid Mixtures at High Pressures. IX. Phase Separation and Critical Phenomena in (n-alkane+water) Mixtures. **J. Chem. Thermodynamics 22**, 335, 1990.

62. A. J. Devenport, J. Sç Rowlinson and G. Saville, Solution of Three Hydrocarbons and Liquid Methane**, Trans. Faraday Soc. 62**, 322, 1990.

63. 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.

64. G. M. Schneider, Druckeinflu+ auf die Entmischung Flüssiger Systeme. I. Geschlossene Mischungs-lücken bis 5000 bar**, Z. Phys. Chem. NF. 37**, 333, 1963.

65. J. 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 Subtances, **Proc. Sect. Sci. Kon. Akad. Wetensch. 7**, 646, 1905.

66. J. J. van Laar, On the Shape of the Plait Point for Mixtures of Normal Subtances, **Proc. Sect. Sci. Kon. Akad. Wetensch. B**, 1905.

67. E.A. Guggenheim, Mixtures, Clarendon Press, Oxford, 1952.

68. P. J. Flory, Thermodynamics of high polymer solutions, **J. Chem. Phys. 10**, 51, 1942.

69. H. Tompa, Phase relationships in polymer solutions, **Trans. Faraday Soc. 45**, 1142, 1949.

70. 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.

71. K. Solc, L.A. Kleintjes, R. Koningsveld, Multiphase Equilibra in Solutions of Polydisparse Homopolymers. 3.Multiple Critical Points, **Macromolecules 17**, 573,1984.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı, Soyadı: İdris Yasin ŞEKER

Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (TC)

Doğum Tarihi ve Yeri: 08 Mayıs 1987, Kayseri

Medeni Durumu: Bekar

Tel: 0539 3054079

Email: idrisyasin@gmail.com

Yazışma Adresi: Yıldırım Beyazıt Mah.
Kızılırmak Cad., Renkler Sok.
Şafak Apt, No:11 KAYSERİ

EĞİTİM

Derece	**Kurum**	**Mezuniyet Tarihi**
Lisans	Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi, Mühendislik Fakültesi	2011 2016
Lise	Fevzi Çakmak Lisesi, KAYSERİ	2004

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görev**
Yok		

YABANCI DİL

İngilizce