

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

**MODİFİYE VAN DER WAALS DENKLEMİNİ  
KULLANARAK İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN FAZ  
DENGELERİ İÇİN MASTER DİYAGRAM OLUŞTURMA**

**Hazırlayan  
Hatice GÜNEY**

**Danışman  
Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kasım 2018  
KAYSERİ**

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

**MODİFİYE VAN DER WAALS DENKLEMİNİ  
KULLANARAK İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN FAZ  
DENGELERİ İÇİN MASTER DİYAGRAM OLUŞTURMA**

**(Yüksek Lisans Tezi)**

**Hazırlayan  
Hatice GÜNEY**

**Danışman  
Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN**

**Bu çalışma, Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi  
Tarafından FYL-2018-8070 kodlu proje ile desteklenmiştir.**

**Kasım 2018  
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: Hatice GÜNEY

## YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI

Modifiye van der Waals Denklemi Kullanılarak İkili Gaz-Sıvı Karışımların Faz Dengeleri İçin Master Diyagram Oluşturma adlı Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi Lisansüstü Tez Önerisi ve Tez Yazma Yönergesi'ne uygun olarak hazırlanmıştır.



Tezi Hazırlayan

Hatice GÜNEY



Danışman

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN



Fizik Anabilim Dalı Başkanı

Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

Prof. Dr. Mustafa Gençaslan danışmanlığında **Hatice GÜNEY** tarafından hazırlanan **“Modifiye van der Waals Denklemi Kullanılarak İkili Gaz-Sıvı Karışımların Faz Dengeleri İçin Master Diyagram Oluşturma”** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında **Yüksek Lisans** tezi olarak kabul edilmiştir.

29/ 11 /2018

**JÜRİ:**

Başkan : Doç. Dr. Ercan KARAKÖSE

Üye : Doç. Dr. Gökhan KOÇAK

Üye : Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

*EKood*  
*Gökhan*  
*Mustafa*

**ONAY:**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 04.12./2018 tarih ve 2018/55-08. sayılı kararı ile onaylanmıştır.



*Mehmet Akkurt*  
Prof. Dr. Mehmet AKKURT

Enstitü Müdürü

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca fikir ve tecrübeleri ile bana destek sağlayan saygıdeğer hocam Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN’a içtenlikle teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince FYL-2018-8070 kodlu proje kapsamında sağladıkları destekten dolayı Erciyes Üniversitesi Araştırma Fonuna teşekkür ederim.

Hayatımın her alanında bana maddi ve manevi yönden destek olan aileme, dedeme, babanneme, kardeşlerime ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez, yüksek lisans yapmam konusunda beni teşvik eden ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer dedem Süleyman ÜLKER’e ithafendir...

Hatice GÜNEY

Kasım 2018, KAYSERİ

# MODİFİYE VAN DER WAALS DENKLEMİNİ KULLANARAK İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN FAZ DENGELERİ İÇİN MASTER DİYAGRAM OLUŞTURMA

Hatice GÜNEY

Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksel Lisans Tezi, Kasım 2018  
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN

## ÖZET

İkili gaz-sıvı karışımların, molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametreleri ve büyüklük farklarının değişimine göre kritik faz davranışları, basınç-sıcaklık-yoğunluk uzayında veya basınç- sıcaklık, mol kesirleri, sıcaklık-yoğunluk düzlemlerinden herhangi birinde gösterilebilir. Öte yandan, ikili gaz-sıvı karışımların tüm faz davranış tipleri etkileşme enerjisi parametreleri uzayında bir haritada işaretlenebilir. Bu haritalamanın amacı, ikili gaz-sıvı faz davranışlarının tartışılmasını kolaylaştırmaktır. Bu metod, master diyagram veya global faz diyagramı olarak adlandırılır. Master diyagram, bir durum denklemi kullanarak yapılan hesaplamalara dayanır. Bu çalışmada, modife edilmiş bir Van der Waals durum denklemi kullanarak, eşit ve eşit olmayan büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımların faz dengeleri için değişik molekül büyüklük farklarının oranına göre bir master diyagramı oluşturulmuştur. Böylece, her bir etkileşim enerjisi parametreleri ve molekül büyüklük farkları oranları için mümkün olan tüm faz diyagramı tipleri, uzun ve zor hesaplamalar olmaksızın tek bir ana diyagramdan görülebilir.

**Anahtar Kelimeler:** İkili gaz-sıvı karışımlar, Durum denklemi, Global faz diyagramları

# **CONSTRUCTION A MASTER DIAGRAM FOR THE PHASE EQUILIBRIA OF BINARY GAS-LIQUID MIXTURES USING THE MODIFIED VAN DER WAALS EQUATION**

**Hatice GÜNEY**

**Erciyes University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M. Sc. Thesis, November 2018**

**Thesis Supervisor: Prof. Dr. Mustafa GENÇASLAN**

## **ABSTRACT**

The critical phase behaviors of the binary gas-liquid mixtures can be presented pressure-temperature-density plane due to increasing dissimilarities between the unlike molecules with respect to size and interaction energy parameters. On the other hand, all types of phase behaviors of the binary gas-liquid mixtures can be located on a map which drawing interaction energy parameters space. The aim of this mapping is to facilitate the discussion of binary gas-liquid phase behavior. This method is called the master diagram or global phase diagram. The master diagrams are based on calculations using an equation of state. In this study, construction a master diagram for the phase equilibria of binary gas-liquid mixtures consist of equal and unequal size molecules is presented for various size difference ratio of molecules, using a modified Van der Waals equation of state. Thus, all possible phase diagram types for every given interaction energy parameters and various size difference ratio of molecules can be seen directly from a single master diagram without long and difficult calculations.

**Keywords:** Binary gas-liquid mixtures, Equation of state, Global phase diagrams

## İÇİNDEKİLER

### MODİFİYE VAN DER WAALS DENKLEMİNİ KULLANARAK İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN FAZ DENGELERİ İÇİN MASTER DİYAGRAM OLUŞTURMA

|                                  |     |
|----------------------------------|-----|
| BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK .....    | i   |
| YÖNERGEYE UYGUNLUK SAYFASI ..... | ii  |
| KABUL ONAY .....                 | iii |
| TEŞEKKÜR .....                   | iv  |
| ÖZET .....                       | v   |
| ABSTRACT .....                   | vi  |
| İÇİNDEKİLER .....                | vii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR .....    | x   |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....           | xii |

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

|                                                                   |   |
|-------------------------------------------------------------------|---|
| 1.1. Amaç .....                                                   | 1 |
| 1.2. İkili Karışımlar İçin Kritik Faz Diyagramlarının Önemi ..... | 1 |
| 1.3. Yöntem .....                                                 | 4 |

## BÖLÜM 2

### KARIŞIMLAR

|                                            |    |
|--------------------------------------------|----|
| 2.1. Karışımlar Hakkında Genel Bilgi ..... | 6  |
| 2.2. İdeal Çözeltiler .....                | 10 |

## BÖLÜM 3

### KRİTİK ÇİZGİLER VE İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARININ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI

|                                                                                                  |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.1. Tek Bileşenli Bir Sistemin Faz Diyagramı Ve Bunun Değişik Düzlemlerden Görünümü.....</b> | <b>18</b> |
| <b>3.1.1. Faz, Bileşen ve Faz Diyagramı Kavramları .....</b>                                     | <b>18</b> |
| <b>3.2. Gibbs Faz Kuralı .....</b>                                                               | <b>21</b> |
| <b>3.3. İkili Gaz-Sıvı Karışımlarının Global Faz Diyagramlarının Sınıflandırılması .</b>         | <b>24</b> |
| <b>3.3.2. Tip II Faz Davranışı .....</b>                                                         | <b>31</b> |
| <b>3.3.3. Tip III Faz Davranışı .....</b>                                                        | <b>34</b> |
| <b>3.3.4. Tip IV Faz Davranışı.....</b>                                                          | <b>35</b> |
| <b>3.3.5. Tip V Faz Davranışı .....</b>                                                          | <b>36</b> |
| <b>3.3.6. Tip VI Faz Davranışı.....</b>                                                          | <b>37</b> |
| <b>3.4. Faz Diyagramlarında Özel Noktalar ve Faz Geçiş Durumları .....</b>                       | <b>39</b> |
| <b>3.4.1. Üçlü Kritik Nokta .....</b>                                                            | <b>41</b> |
| <b>3.4.2. Çift Kritik Uç Nokta.....</b>                                                          | <b>43</b> |

## BÖLÜM 4

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

|                                                                      |           |
|----------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.1. İki Bileşenli Örgü-Gaz Modeli .....</b>                      | <b>49</b> |
| <b>4.2. van der Waals Denklemi.....</b>                              | <b>51</b> |
| <b>4.3. Polimer Çözeltiler için Flory-Huggins Tompa Modeli .....</b> | <b>53</b> |
| <b>4.4. Modife Edilmiş Tompa Modeli .....</b>                        | <b>54</b> |
| <b>4.5. Modife Edilmiş van der Waals Durum Denklemi.....</b>         | <b>56</b> |

## BÖLÜM 5

### MODİFE EDİLMİŞ VAN DER WAALS DURUM DENKLEMİ KULLANILARAK İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN FAZ DENGELERİ İÇİN MASTER DİYAGRAMI OLUŞTURMAK

|                                                                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 5.1. Master Diyagramı .....                                                                                             | 59 |
| 5.2. Hesaplama Detayları.....                                                                                           | 62 |
| 5.2.1. Serbest Enerji ve Durum Denklemi.....                                                                            | 62 |
| 5.2.2. Kritik Çizgilerin Hesaplanması .....                                                                             | 64 |
| 5.2.3. Kullanışlı Özel Referans Noktaları.....                                                                          | 65 |
| 5.3. Modife Edilmiş van der Waals Durum Denklemi Kullanılarak İkili Gaz-<br>Sıvı Karışımları İçin Master Diyagram ..... | 65 |

## BÖLÜM 6

### SONUÇ VE TARTIŞMA

|                 |    |
|-----------------|----|
| KAYNAKLAR ..... | 75 |
| ÖZGEÇMİŞ.....   | 83 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR

|                |                                                                              |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------|
| $x$            | : Konsantrasyon (mol-kesri)                                                  |
| $P_1$          | : Çözücünün (bileşen 1'in) gerçek buhar basıncı                              |
| $P_1^0$        | : Saf çözücünün buhar basıncı                                                |
| $n_1$          | : Bileşen 1'in çözeltideki mol sayısı                                        |
| $n_2$          | : Bileşen 2'nin çözeltideki mol sayısı                                       |
| $\Delta\Gamma$ | : Ağırlık faktörü                                                            |
| $S$            | : Entropi                                                                    |
| $\Psi_1$       | : Çözücü konsantrasyonu                                                      |
| $\Psi_2$       | : Çözünen konsantrasyonu                                                     |
| $\Delta H$     | : Karışma entalpisi                                                          |
| $E$            | : Sistemin enerjisi                                                          |
| $F$            | : Helmholtz serbest enerjisi                                                 |
| $H$            | : Entalpi (ısı fonksiyonu)                                                   |
| $G$            | : Gibbs serbest enerjisi                                                     |
| $\Lambda_i$    | : Sistemin durumunun bazı fonksiyonları                                      |
| $N$            | : Parçacık sayısı                                                            |
| $\mu$          | : Kimyasal potansiyel                                                        |
| $T$            | : Fazların ortak sıcaklığı                                                   |
| $P$            | : Fazların ortak basıncı                                                     |
| $r$            | : Faz sayısı                                                                 |
| $U$            | : İç enerji                                                                  |
| $w_1$          | : Bileşen 1 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametresi            |
| $w_2$          | : Bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametresi            |
| $w_{12}$       | : Bileşen 1 ve bileşen 2 molekülleri arasındaki etkileşme enerji parametresi |

$r_1$  : Bileşen 1' in molekül büyüklük faktörü

$r_2$  : Bileşen 2' in molekül büyüklük faktörü

$u_1, u_2$  ve  $u_0$  :  $w_i$  cinsinden ( $i = 0, 1, 2$ ) etkileşme enerjisi parametreleri

$\rho$  :  $x = \frac{x_2}{(x_1 + x_2)}$  ile verilen 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

## ŞEKİLLER LİSTESİ

|              |                                                                                                 |    |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1.   | Raoult Kanununun gösterilimi. ....                                                              | 14 |
| Şekil 3.1.   | Tek bileşenli sistemi $P-V-T$ grafiğinin $P-V$ ve $P-T$ izdüşümleri. ....                       | 20 |
| Şekil 3.2.   | van Konynenburg ve Scott'un sınıflamasına göre altı temel akışkan faz davranışı tipi. ....      | 26 |
| Şekil 3.3.   | Tip I karışımlar için altı olası sürekli kritik eğri türü. ....                                 | 28 |
| Şekil 3.4.   | Maksimum basınç azeotropili Tip II faz davranışı. ....                                          | 29 |
| Şekil 3.5.   | Minimum basınç azeotropili ile Tip I faz davranışı. ....                                        | 29 |
| Şekil 3.6.   | Bancroft noktası içeren Tip I karışım. ....                                                     | 31 |
| Şekil 3.7.   | Yüksek basınç karışmazlığı içeren Tip II faz davranışı. ....                                    | 31 |
| Şekil 3.8.   | Tip II karışımlarında üç olası kritik eğri türü. ....                                           | 32 |
| Şekil 3.9.   | Minimum basınçlı azotrop da dâhil olmak üzere Tip II faz davranışı gösteren ikili karışım. .... | 33 |
| Şekil 3.10.  | Tip II HA faz davranışı gösteren ikili karışım. ....                                            | 33 |
| Şekil 3. 11. | Tip III karışımları için dört olası durum. ....                                                 | 34 |
| Şekil 3.12.  | Heteroezotropi ile Tip III faz davranışı. ....                                                  | 34 |
| Şekil 3.13.  | Tip IV faz davranışı. ....                                                                      | 35 |
| Şekil 3.14.  | Tip V faz davranışı. ....                                                                       | 37 |
| Şekil 3.15.  | Tip VI faz davranışının dört olasılığı. ....                                                    | 38 |
| Şekil 3.16.  | $P-T$ projeksiyonlarında gösterilen ikili sıvı faz davranışının evrimi [58]. ....               | 39 |
| Şekil 3.17.  | Van Laar noktasının etrafındaki global faz diyagramında II, III, IV ve IV * bölgeler. ....      | 40 |
| Şekil 3.18.  | $P-T$ düzleminde üçlü kritik noktası. ....                                                      | 43 |
| Şekil 3.19.  | $P-T$ düzlemindeki ÇKUN. ....                                                                   | 44 |
| Şekil 3.20.  | Matematiksel bir çifte nokta içeren bir $P-T$ projeksiyonunun şematik çizimi. ....              | 46 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 3.21. van Laar noktası ile ikili bir karışımın kritik eğrilerinin şematik $P-T$ projeksiyonu .....                                                                                                                                                                                                                                                   | 47 |
| Şekil 3.22. $P-T$ düzleminde ikinci tür MÇN. İkinci türden bir MÇN'ye sahip bir $P-T$ projeksiyonunun, Tip VI faz davranışının iki farklı formu arasındaki geçiş hali oluşturduğu gösterilmiştir .....                                                                                                                                                     | 47 |
| Şekil 4.1. Üç durumlu iki bileşenli örgü-gaz modelinin şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                             | 50 |
| Şekil 4.2. Flory-Huggins Tompa modelinin şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 53 |
| Şekil 4.3. Modife edilmiş Tompa modelinin şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 55 |
| Şekil 5.1. Eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımlar için Scott ve Konynenburg tarafından van der Waals denklemi kullanarak oluşturdukları master diyagram.....                                                                                                                                                                       | 61 |
| Şekil 5.2. Modife edilmiş van der Waals durum denkleminin iki boyutlu örgüde şematik gösterimi. ....                                                                                                                                                                                                                                                       | 62 |
| Şekil 5.3. Eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışım için enerji parametelerinin belirli değerleri için elde edilen belirli tip faz davranışlarının mol kesirleri düzleminde gösterilişi. Etkileşme enerjisi parametreleri uzayının bütünü için bakınız Şekil-5.4a-d. Kırmızı olanlar kararlı, mavi olanlar ise kararsız kritik çizgilerdir. .... | 67 |
| Şekil 5.4.a. Molekül büyüklük faktörü oranı $\delta = 1,0$ için elde edilen master diyagram.....                                                                                                                                                                                                                                                           | 69 |
| Şekil 5.4b. Molekül büyüklük faktörü oranı $\delta = 0,8$ için elde edilen master diyagram.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 68 |
| Şekil 5.4c. Molekül büyüklük faktörü oranı $\delta = 0,5$ için elde edilen master diyagram.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 68 |
| Şekil 5.4d. Molekül büyüklük faktörü oranı $\delta = 0,3$ için elde edilen master diyagram.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 68 |

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

### 1.1. Amaç

Son zamanlarda yeni ayırıştırma tekniklerinin gelişmesiyle birlikte gıda başta olmak üzere, yağ ve akaryakıt endüstrisi gibi alanlarda karışımlar önemli bir yere sahiptir. Birçok uygulama alanında da karışımların önemi gittikçe artmaktadır. Bilhassa Süperkritik Akışkan Çıkarımı (Supercritical Fluid Extraction) ve Süperkritik Akışkan Kromatografisi (Supercritical Fluid Chromatography) gibi yeni ayırıştırma tekniklerinin yanında kimyada, jeoloji ve mineralojide önemi büyüktür. Dolayısıyla karışımların, özellikle kritik ve süperkritik bölgede faz davranışlarının çok iyi bilinmesi gerekir. Karışımların özellikle kritik ve süperkritik bölgedeki global faz davranışları açıklamak için şu ana kadar pek çok durum denklemi kullanılmıştır. Fakat enerji parametreleri uzayındaki her bir bölge için hala tam tatminkar bir durum denklemi yoktur. Bu sebeple kimya mühendisleri, fizikokimyacılar ve fizikçiler karışımlarla ilgili hem teorik hem de deneysel çalışmalarda daha fazla mesai harcamaktadırlar.

Karışımların kritik (global) faz davranışlarını çok iyi anlamak karışım sisteminin kritik çizgilerini elde etmekten geçer. Bu yüzyılın başlarından itibaren, kritik faz davranış analizi yapma çalışmaları devam etmektedir. Hesaplama tekniklerindeki ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere de paralel olarak, çok sayıda farklı durum denklemleri kullanılarak son zamanlarda çok fazla sayıda çalışma yapılmıştır.

### 1.2. İkili Karışımlar İçin Kritik Faz Diyagramlarının Önemi

van Konynenburg ve Scott [1, 2], kritik çizgileri elde ederek ikili karışımların global faz davranışlarını izah etme yolunda ilk kapsamlı çalışmayı yapmışlardır. van Konynenburg ve Scott çalışmalarında, bu karışımların faz diyagramını elde etmek için

van der Waals durum denklemini ve van der Waals karışım kuralını kullanmışlardır. Daha sonra da bu diyagramlarla ilgili bir sınıflandırma yapmışlardır. Sınıflandırmaları 5 ana diyagram tipi olarak yapmışlardır fakat daha sonra bu konuda çalışanların katkısıyla ana diyagram tipi 6'ya çıkmıştır ve bu haliyle literatürde oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Deneysel olarak tespit edilen ikili faz diyagramlarının kapsamlı bir tartışması, Rowlinson ve Swinton [3] tarafından yapılmıştır. Yine deneysel olarak bulunan ikili faz diyagramları ile ilgili bir çalışmayı, Furman ve arkadaşları [4] örgü-gaz modeliyle, Furman ve Griffiths [5] ise ikili karışımlar için van der Waals durum denklemini ve örgü-gaz modelini birleştirerek yapmışlar ve bunun sonucunda da yeni faz davranış tipleri keşfetmişlerdir. Daha sonra da başka bir faz diyagram sınıflandırması sunmuşlardır. İkili karışımların global faz diyagramlarını Ree durum denklemini kullanarak Mazur ve arkadaşları [6], Boshkov ve arkadaşları [7], incelemişlerdir. Meijer [8], Meijer ve arkadaşları [9-15] ise, ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarını mol kesirleri ( $x_1 - x_2$ ), basınç-sıcaklık ( $P-T$ ) ve sıcaklık-yoğunluk ( $T-x$ ) gibi düzlemlerde, üç durumlu ikili örgü-gaz modelini [16] ve van der Waals örgü-gaz modelini [17] kullanarak incelemişlerdir. İkili gaz-sıvı karışımların faz davranışlarının sistematik bir incelemesini Redlich-Kwong durum denklemini kullanarak Deiters ve Pegg [17] yapmışlardır. Buna benzer bir çalışmayı Carnahan-Starling-Redlich-Kwong durum denklemini kullanarak Kraska ve Deiters [18] gerçekleştirmişlerdir. İkili gaz-sıvı karışımların faz diyagramlarında, faz dengelerinin yanında geçiş durumları, bazı termodinamik özellikleri ve kritik çizgileri simplified-perturbed hard-chain teorisiyle van Pelt ve çalışma arkadaşları [19] yapmışlardır. Nezbeda ve arkadaşları da [20], herhangi bir durum denklemini dikkate almadan, çekici katı kürelerin Lorentz-Berthelot [21] ve Non-Lorentz Berthelot [22] karışımlarını kullanan bir modele dayanan metdotla ve gerçek ikili gaz-sıvı karışımların global faz davranışlarını incelemişlerdir. Böylelikle faz dengeleri olaylarının genel bir tarifini vermişlerdir. Global faz diyagramında bulunan farklı bölgeler için kritik çizgileri ve bunların topolojilerini de  $P-T$  düzleminde taslak olarak çizmişlerdir. Global faz diyagramlarında van der Waals benzeri durum denklemlerinin genel bir değerlendirmesini Scott [23] yapmıştır. Belirtmeden geçemeyeceğimiz bir konu da ikili gaz-sıvı karışımları için, van Konynenburg ve Scott ile Furman ve arkadaşlarının sınıflandırmasının bir birleşimi olan yeni bir faz diyagram sınıflandırmasını Bolz [24] sunmuştur. Üçlü faz diyagramların topolojik sınıflandırması ve bir alt sistem olarak

bunların ikili faz diyagramları ile ilişkisini van der Waals durum denklemini kullanarak Bluma ve Deiters [25] tartışmışlardır. İkili karışımların global faz davranışlarını ve kapalı-döngü faz geçişlerini Guggenheim denklemi ile Wang ve arkadaşları [26] incelemişlerdir. PC-SAFT modeli kullanarak, barotropik davranışın tip II'den tip III'e geçiş faz davranışıyla ilgisini ortaya Quiñones-Cisneros [27] koymuştur. İkili karışımlarda global faz dengeleri, yani kritik çizgi hesaplamaları, kritik uç noktalar ve sıvı-sıvı-gaz dengeleri için genel bir stratejiyi Cismondi and Michelsen [28] sunmuşlardır. Daha sonra da sonuçları basınç-sıcaklık düzleminin yanı sıra sıcaklık-mol kesir düzleminde vermişlerdir. Aynı büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımların tam faz diyagramlarını ortalama-alan örgü yoğunluk fonksiyonel teorisini kullanarak hesaplayanlar Woywod ve Schoen [29]'dir. Global faz denge diyagramlarını otomatik üreten sistematik bir metodu Patel ve Sunol [30] ikilisi geliştirmişlerdir. Bunların algoritmaları, yalnızca altı ana faz diyagram davranış tipi için değil de katı fazların mevcudiyetinde, farklı farklı katı-akışkan davranış tiplerini de elde edecek düzeydedir. Daha sonra elde edilen sonuçları, basınç-sıcaklık düzleminin yanı sıra sıcaklık-mol kesri düzleminde de ifade etmişlerdir.

Zincir moleküllü ikili karışımlar için modife edilmiş örgü-gaz modelini kullanarak global faz diyagramlarında kapalı kritik döngüleri Gençaslan ve arkadaşları [31] incelemişlerdir. Bazı ikili Yukawa karışımlarının global faz davranışlarını indirgenmiş basınç-sıcaklık düzleminin yanında indirgenmiş basınç-sıcaklık-mol kesri düzlemlerinde Scalise ve Henderson [32] ikilisi incelemişlerdir. Privat ve Jaubert [33], van Konynenburg ve Scott ile başlayan, ikili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırmasına, son zamanlarda kapsamlı bir şema ile dâhil olmuşlardır. Gençaslan ve arkadaşları [34], örgü-gaz modeli ve Flory-Huggins Tompa modelini birleştirerek geliştirdikleri modife edilmiş Tompa modeliyle polimer karışım sistemleri için kritik faz davranışlarını elde etmişlerdir. Polimer karışımların global faz davranışlarını, değişik zincir uzunluğu faktörleri için hem  $x_1 - x_2$  (sırayla, bileşen 1'in ve bileşen 2'nin mol kesirleri) hem de  $P-T$  düzlemlerinde incelemişlerdir. Fakat bu incelemeler, global faz diyagramında başlıca bir faz geçiş mekanizması olan Matematiksel Çift Nokta (veya Geçiş Noktası) (Crossing Point or Mathematical Double Point) ve civarında yapılmıştır [34, 43]. Oluşan faz diyagramlarını, Scott ve van Konynenburg ikili gaz-sıvı faz diyagram

sınıflandırmasına [1, 2] göre tartışmışlar ve bunların Tip I, Tip II, Tip III, Tip IV, ters Tip III faz davranış tipleri gösterdiklerini tespit etmişlerdir.

Gençaslan ve arkadaşlarının amacı, eşit olmayan büyüklükteki moleküllerden müteşekkil ikili karışımların global faz davranışlarını matematiksel çift nokta ve civarında incelemektir. Anlaşılacağı gibi de kolaylıkla polimer karışım sistemlerine uygulanmıştır. Gençaslan ve arkadaşları, ikili gaz-sıvı karışımların [44] ve Gençaslan [45], polimer karışımların global faz davranışlarını, enerji parametreleri uzayında özel bir bölge olan kalkan bölgesinde (shield region) incelemişlerdir.

Gençaslan ve Keskin son zamanlarda, eşit olmayan büyüklükteki moleküllerden oluşan ikili karışımların global faz davranışlarını, global faz diyagramında özel bir nokta olan ve bir faz geçiş mekanizmasının gerçekleştiği van Laar noktası ve civarında incelemişler, sonuçları hem  $x_1 - x_2$  düzleminde [45] hem de birleştirilmiş  $P^* - T^* - x$  düzleminde [46] sunmuşlardır (indirgenmiş basınç-sıcaklık-yoğunluk). Gençaslan ve Keskin çalışmalarında, 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 model kullanmışlardır. Buldukları sonuçları, Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına [1, 2] göre tartışmış; Tip I, II, III ve IV faz davranış tipleri sergilediklerini tespit etmişlerdir.

### 1.3. Yöntem

Karışımların kritik faz davranışları, değişik durum denklemleri kullanılarak hesaplanmaktadır. Bulunan faz diyagram tipleri ise çoğunlukla Scott ve van Konynenburg ikili faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışılmıştır. Dikkat edilirse, etkileşme enerjisi parametreleri uzayındaki her bir bölge için hangi faz davranışının gözleneceğini gösterir master diyagram çalışması ancak birkaç durum denklemi (ya da model) için yapılmıştır. Oysa, deneysel çalışmalarla uyumlu sonuçları veren iyi bir master diyagram, oldukça zaman alıcı kritik faz davranışları çalışmaları için çok pratik öneme sahiptir. Zira, uzun hesaplamalara girmeden sadece master diyagrama bakarak karışım sisteminin verilen etkileşme enerjisi parametrelerine göre hangi faz diyagram tipini sergileyeceğini önceden söylemek mümkün olacaktır.

Karışımların kritik faz davranış tipleri, etkileşme enerjisi parametreleri uzayında bir haritada tek tek işaretlenebilir ki oluşturulan bu haritaya master diyagram adı verilir. Buna ulaşmak için, öncelikle karışım sisteminin serbest enerjisi ve durum denklemi yazılmalıdır. Bunlar kullanılarak sistemin kritik çizgileri ve dolayısıyla kritik faz davranış tipleri elde edilir. Faz davranış tiplerinin enerji parametreleri uzayında tek tek işaretlenmesiyle de master diyagram çizilir.

Bu yüksek lisans tez çalışmamızda Gençaslan ve Keskin'in [45, 46] eşit olmayan büyüklükte moleküllerden müteşekkil ikili karışımların kritik faz davranışlarını açıklamak için geliştirdikleri modeli, yani bir nevi modife edilmiş van der Waals durum denklemini kullanarak, ikili karışımların kritik faz dengeleri için master diyagramı elde edilecektir. Böylece, uzun ve zor hesaplamalara girmeden sadece master diyagrama bakarak karışım sisteminin verilen etkileşme enerjisi parametrelerine göre hangi faz diyagram tipini sergileyeceğini önceden söylemek mümkün olacaktır.

Bölüm 1 olan giriş kısmından hemen sonra Bölüm 2'de karışımlar hakkında genel bilgiler, ideal çözeltiler ve homojen bir karışımın termodinamik bağıntıları incelenecektir. Bölüm 3'te kritik çizgiler ve ikili gaz-sıvı karışımlarının global faz diyagramları hakkında bilgiler verilecektir. Bölüm 4'te ise üç durumlu ikili karışımların global faz davranışlarını elde etmek için bazı durum denklemleri incelenecektir. Daha sonra Bölüm 5'te ise hesaplama detaylarına yer verildikten sonra son Bölüm 6'da sonuç ve tartışma kısmı yer alacaktır.

## BÖLÜM 2

### KARIŞIMLAR

#### 2.1. Karışımlar Hakkında Genel Bilgi

Fen Bilimleri doğayı enerji ve madde açısından inceler. Bütün evrenin malzemesi olan madde, kütlesi olan ve yer kaplayan herhangi bir şey olarak tanımlanabilir. Kimyasal yollarla daha basit bileşenlere ayrılması mümkün olmayan kimyasal maddelere element denir. Bileşikler ise iki veya daha fazla elementin belli oranlarda birleşmesinden oluşan maddelerdir. Bir elemente veya bileşiğe saf madde denir. Bunların dışında kalan bütün maddeler ise karışımlardır.

En az iki cins farklı tür atom ve farklı tür moleküllerden oluşan, kendi özelliklerini kaybetmeden aralarında kimyasal bir etkileşme olmadan ve rastgele oranlarla birleşerek oluşturdukları sistemlere karışım denir ve bileşimleri değişkendir. Bir karışımın özellikleri karışımın bileşimine ve karışımı oluşturan saf maddelerin özelliklerine bağlıdır. Bir karışım çeşitli element ve bileşiklerin değişen oranlarda bir araya gelmesiyle oluşur. Karışıma dâhil olan her bir maddeye bileşen denir. Bu karışımların meydana gelmesi esnasında bileşen kendi özelliklerini korur yani karışımlar bileşen maddelerin kimyasal özelliklerini taşır, ancak fiziksel özelliklerini taşımaz. Bileşenler kimyasal özelliklerini kaybetmezken maddelerin fiziksel özellikleri genellikle değişir. Karışımda her madde kendi özelliğini ayrı ayrı gösterir ve karışım basit fiziksel yollarla kendini oluşturan bileşenlere ayrılabilir. Örneğin sofrata tuzunun sudaki çözeltisi bir karışımdır. Suyun buharlaştırılması veya destilasyonu sonucu sofrata tuzu değişmeden ele geçebilir.

Karışımı oluşturan bileşenler birbirine tekdüze olarak dağılmıştır yani birbirlerine oranı her noktada aynıdır ve karışımın her noktasına eşit oranda dağılmasıyla oluşan

karışımlara homojen karışım denir ve katı, sıvı veya gaz halinde bulunabilirler. Özelliği her yerinde aynı olmayan (farklı olan) ve karışımı oluşturan maddelerin ayrı ayrı görülebildiği, birbiri içerisinde çözünemeyen maddelerin oluşturduğu ve birden fazla faz içeren karışıma heterojen karışım denir. Homojen maddeler tek bir fazdan oluşurlar. Heterojen karışımlarda fazların genellikle kolayca saptanabilen belirli sınırları vardır. Örneğin, heterojen bir karışım olan granitte pembe feldispat kristallerini, renksiz kuvars kristallerini ve parlak siyah mika kristallerini ayırt etmek mümkündür. Bir örnek içindeki fazlar belirlenirken her tarafı aynı olan kısımlar bir faz kabul edilir. Bu anlamda granit üç fazdan ibarettir. Granitteki üç fazın bağıl oranları bir örnekten diğerine farklı olabilir.

Karışımların belirli bir erime ve kaynama noktaları olmadığı için bu noktalarda sıcaklıkları değişir. Gösterimleri, yapı birimleri yoktur ve bileşenlerine fiziksel yöntemlerle ayrıştırabilirler. Yoğunlukları ise karışan maddelerin oranlarına göre değişir. Karışımlar saf özelliğe sahip değildirler hem heterojen hem de homojen yapıya sahip olabilirler.

Karışımları oluşturan bileşenlerin birbirine göre dağılımları farklı olabilir. Bir karışımda basınç, yoğunluk vb. fiziksel özelliklerin aynı olduğu bölgelere faz adı verilir. Bir karışımın heterojen mi homojen mi olduğu, element yüzde oranlarını veren kimyasal analiz ve faz yüzde oranlarını veren faz analizi yapılarak belirlenebilir. Karışımın türü hangisi olursa olsun, karışımın içindeki bileşen sayısı, sistem ile ortam arasındaki madde alışverişi veya kimyasal tepkime ile değişiklik gösterebilir.

Homojen karışımlara genellikle çözelti de denmektedir. Çözeltiler, iki ya da daha fazla kimyasal maddenin, bir sıvı içerisinde, herhangi bir oranda bir araya gelerek oluşturdukları homojen karışıma denir. Katı, sıvı veya gaz halinde bulunabilirler ve fiziksel hallerine göre sınıflandırılırlar. Gaz çözeltilerine en yaygın örnek hava olup bunların davranışı Dalton kısmi basınçlar yasasıyla açıklanır. Bazı alaşımlar katı çözeltilerdir. Örneğin gümüş para bakırın gümüş içindeki, pirinç ise çinkonun bakır içindeki katı çözeltileridir. Ancak bütün alaşımların çözelti olduğunu söylemek doğru olmaz. Bunlardan bazıları heterojen karışımlar, bazıları ise metalik bileşiklerdir. Sıvı çözeltiler ise en yaygın olanıdır. Saf gazların ve gaz karışımlarının davranışlarını yönlendiren yasaların anlaşılması 17. ve 18. yüzyılın bilimsel çalışmalarının ürünüdür.

Sıvı çözeltilerin özelliklerinin belirlenmesi için yapılan üç kuramsal çalışma da hemen hemen aynı döneme rastlamaktadır. Bunlar ideal çözeltiler için Raoult Yasası (1878-87), seyreltik çözeltiler için van't Hoff kuramı (1886) ve Arrhenius iyonlaşma kuramıdır (1887).

Çözeltiler, çözücü ve çözünen olmak üzere iki ana bileşenden meydana gelirler. Çözeltiyi oluşturan bu bileşenlerden genellikle miktarı daha çok olan maddeye çözücü, miktarı daha az olan bileşene ise çözünen denir. Çözeltisinde su bulunan karışımlarda su çözücü olarak kabul edilir. Bazı madde çiftleri birbiri içinde her oranda çözünebilir. Tam olarak karışma, tüm gaz çözeltilerinin bileşenleri ile bazı sıvı ve katı çözeltilerin bileşenlerinin kendilerine özgü bir özelliğidir. Ancak maddelerin çoğunun belirli bir çözücü içindeki çözünürlüklerinin bir sınırı vardır. Bir madde herhangi bir çözücüde belirli bir sıcaklıktaki çözünürlüğü, çözücünün belirli bir miktarında çözünmüş ve kararlı bir sistem oluşturmuş en yüksek çözünebilir miktardır.

Verilen bir çözelti için belirli miktar çözücüde çözünmüş olarak bulunan madde miktarına derişim (konsantrasyon) denir. Derişim, çözeltinin birim hacminde veya çözücünün birim kütlesinde çözünen madde miktarı olarak da tanımlanabilir. Derişimin düşük olduğu çözeltilere seyreltik çözeltiler, yüksek olduğu çözeltilere ise derişik çözeltiler denir. Bir miktar çözeltiye çözünenin aşırısı katılırsa saf çözünen ile çözünmüş çözünen arasında bir denge kurulur.

Saf çözünen  $\rightleftharpoons$  Çözünmüş çözünen

Saf çözünen katı, sıvı veya gaz olabilir. Denge halindeki böyle bir sistemde, saf çözünenin çözünme hızı, çözünmüş çözünenin çözelti fazından saf faza geçme hızına eşit olacağından çözünmüş madde derişimi sabittir. Bu tür çözeltilere doymuş çözelti denir.

Böyle bir dinamik dengenin varlığı deneysel olarak gösterilmiştir. Eğer çözünen maddenin küçük kristalleri doymuş çözelti içine konursa kristallerin büyüklük ve şekil bakımından değiştiği gözlenir. Ancak bu deney sırasında doymuş çözelti derişimi değişmez. Yani çözünen madde miktarı ne artar ne de eksilir.

Doymamış bir çözeltinin derişimi doymuş çözelti derişiminden daha düşüktür. Öte yandan doymuş çözelti derişiminden daha yüksek derişimli bir aşırı doymuş çözelti de hazırlanabilir. Aşırı doymuş çözelti kararsız olup saf çözünenin küçük bir miktarının çözeltiye katılmasıyla çökelek oluşturarak doymuş çözelti haline dönüşür.

Çözelti tepkimeleri genellikle hızlıdır. Tepkimeye giren tanecikler çözeltide molekül, atom veya iyon halinde bulunduğundan tanecikler arası çekim kuvvetleri saf çözünenin içindeki çekim kuvvetlerine kıyasla daha küçüktür. Bu nedenle tanecikler çözelti içerisinde daha serbest hareket ederler.

Çözeltilerin özellikleri geniş ölçüde çözücü ve çözünmüş madde miktarına bağlı olduğundan kantitatif çalışmalarda bunların miktarının belirlenmesi istenir. Bu maksatla çeşitli birimler kullanılır. Ya çözücü ve çözünenin ağırlık veya hacimce oranları verilir veya çözünenin toplam çözeltiye oranla miktarı verilir. Diğer bir yol mol sayıları ile ifade etmektir.

Bir çözelti içindeki çözünenin derişimini ifade etme yolları,

1- Kütle yüzdesi: Çözünen madde kütlesinin çözeltinin kütlesine oranının 100 katına kütle yüzdesi denir.

2- Mol kesri: Bir çözeltideki herhangi bir bileşenin mol sayısının çözeltideki bütün maddelerin mol sayıları toplamına oranına bu maddenin mol kesri denir ve  $x$  ile gösterilir.

Eğer,  $a$  ve  $b$  bileşenlerinden oluşan bir çözelti ele alırsak

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

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

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

$$x_a + x_b = 1$$

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

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

şeklinde yazılır. Bütün mol-kesirlerin toplamı ise;

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

olacaktır ki bu normalizasyon şartı olarak bilinir.

3- Molarite, M: Çözeltilin 1 litresindeki çözünenin mol sayısıdır.

4- Molalite, m: Molalite 1 kg çözücünde çözünmüş çözünen maddenin mol sayısıdır.

5- Normalite: Bir çözeltinin normalitesi çözünenin bir litre çözeltideki eş değer gram sayısıdır.

## 2.2. İdeal Çözeltiler

Katı, sıvı ve gazların birbiri içerisinde çözünerek oluşturdukları homojen karışımlara çözelti dendiğinden bahsetmiştik. Homojenlik önemli bir şarttır. Homojen bir sistemde bileşenler ayrı ayrı görülemez, sadece bir tek faz vardır. Çeşitli maddelerin bir araya gelmesi ile çok fazlı bir sistem meydana geliyor ve gözle bunları ayrı ayrı görebiliyorsak bir karışımdan söz edilir. Birçok kimya laboratuvarında, reaksiyonların çoğu çözelti fazında gerçekleştirilir. Çünkü çözelti ortamında, atom, iyon ve molekül daha rahat hareket edebilir.

Çözücü ile çözünen maddenin etkileşmesine göre başlıca iki tip çözelti vardır. İyonik bileşikler çözüldükleri zaman çözeltide iyonlar halinde dağılırlar. Bu iyonlar genellikle çözücü molekülleri ile sarılmış durumdadır. Birçok tuzlar suda çözüldükleri zaman su molekülleri ile sarılmış iyonlar verirler. Bazı moleküler bileşikler ise su molekülleri ile kimyasal etkileşme sonucu iyonlar verirler. Birçok gazlar ve organik bileşikler çözeltide moleküler halinde bulunurlar. Bir çözeltinin iyonik veya moleküler olduğunu anlamak

için çözeltilerden bir elektrik akımı geçirilir. İyonik çözeltiler elektrik akımını iletirler, moleküler çözeltiler ise iletmez.

Çözelti başlıca, çözücü (su, eter, vs.) ve çözünen (tuz, şeker, alkol, vs.) olmak üzere iki bileşenden oluşur ve homojen karışım sınıfında temsil edilir. Çözücüdeki çözünmüş madde miktarına göre çözeltiler doymuş, aşırı doymuş, doymamış gibi adlar alırlar. Bir çözelti ortamında gereğinden fazla çözünen varsa bir süre sonra çökme başlar ve belli süre sonunda çökme ve çözünme hızları birbirine eşit olur. İçinde bir miktar çözünmemiş madde bulunduran çözeltilere doymuş çözelti denir ve bu çözeltilere daha fazla madde ilave edilirse artık çözünmez; çözünmüş madde çözünmemiş madde ile dengededir. Doymuş çözeltinin derişimi ise, verilen çözücü içinde o koşullardaki çözünenin çözünürlüğü adı verilir ve çözünürlük sıcaklıkla değişir. Bazı durumlarda çözeltinin derişikliği doymuşluk sınırını aşabilir. Bu gibi çözeltilere aşırı doymuş çözeltiler denir. Bu tip çözeltiler genellikle sıcakta hazırlanmış bir çözeltinin yavaş yavaş soğutulması ile elde edilir. Bu çözeltiler oldukça kararsızdır. Ani bir sarsıntı veya kristal ilavesi ile derhal doymuş hale geçerler ve çözünmüş maddenin fazlası çözeltilerden ayrılır, katı hale geçer. Küçük bir etki ile fazlalıklar çöker ve doymuş bir çözelti elde edilir. Doymamış bir çözeltilde de daha fazla madde çözülmesi mümkündür.

Çözeltilerin, kaynama noktası, saf maddenin kaynama noktasından yüksektir. Donma noktası, saf maddenin donma noktasından düşüktür. Buhar basıncı, saf maddenin buhar basıncından düşüktür. Yoğunlukları çözeltilerde çözünen madde miktarına göre değişir.

İki veya daha fazla bileşen içeren herhangi bir sıvı veya katı faz, genellikle çözelti olarak adlandırılır. İdeal çözelti ise, fiziksel özellikleri, bileşenlerinin yalın durumundaki özelliklerine doğrudan bağlı olan homojen karışımdır ve içinde bulunan her bir bileşenin kimyasal potansiyeli için aşağıdaki bağıntının geçerli olduğu çözelti olarak tanımlanabilir.

$$\mu_i(T, P) = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i) \quad (\text{ideal çözelti}) \quad (2.1)$$

Eşitlikte  $\mu_i^*(T, P)$ ; çözeltinin  $P$  basıncı  $T$  sıcaklığında bulunduğu anda çözeltilde yer alan  $i$  bileşenin saf haline ait kimyasal potansiyelidir. Çözelti içinde  $i$  bileşenin mol kesri ise  $x_i$  simgesiyle gösterilir.

Çözeltinin basıncındaki  $i$  saf maddesi, çözeltideki  $i$  bileşeninin standart hali olarak değerlendirilir ve  $\mu_i^*(T, P)$  büyüklüğü  $\mu_i^\circ$  simgesiyle de gösterilebilir.  $P^\circ$  basıncında standart hallerinde bulunmaları gereken saf maddelerle ilgili olarak, bu noktaya kadar değişik türden standart hal tanımları yapılmıştır. Herhangi bir standart hal için ( $^\circ$ ) sembolü kullanılacaktır. İdeal çözeltiler; Eşitlikler (2.1) den çıkarılabilecek önemli özellik ideal çözeltideki her bir bileşenin denge kısmi buhar basıncı Raoult Yasası'na hemen hemen tamamen uyar. Raoult yasası seyreltik çözeltilerin büyük çoğunluğu ve bir kısım derişik çözelti için geçerlidir; bu tür çözeltilerde çözücü ve çözünen moleküller arasındaki etkileşim, her iki maddenin kendi molekülleri arasındaki etkileşimle aynıdır.

Çözeltilerde kinetik enerjisi büyük, sıvı yüzeyindeki veya sıvı yüzeyine yakın moleküllerden bazıları, moleküller arası çekim kuvvetini yenerek sıvı yüzeyinden ayrılır ve gaz haline geçebilirler. Bu olay "buharlaşma" olarak tanımlanır. Buhar halindeki sıvı yüzeyine yakın moleküllerin bazıları da yüzeydeki moleküller tarafından çekilebilirler ve bu moleküller de tekrar sıvıya dönebilirler. Bu olay da "yoğunlaşma" olarak bilinir.

Buharlaşma hızı ile yoğunlaşma hızı birbirine eşit olduğunda dinamik denge kurulur. Dinamik denge halindeki buharın basıncına o sıvının o sıcaklıktaki buhar basıncı denir. Suyun  $100^\circ\text{C}$  de dinamik denge halinde iken buhar basıncı 760 mm Hg'dir, eğer atmosfer basıncı da 760 mm Hg ise kaynama olayı gözlenir. Sıvının buhar basıncının, dış basınca eşit olduğu sıcaklığa, o maddenin "kaynama noktası" denir.

Uçucu sıvı karışımlarından oluşan çözeltilerden bileşenleri ayırmak için genellikle damıtma (destilasyon) işlemi uygulanır. Destilasyon işleminin uygulanabilmesi için, bileşenlerin ve çözeltinin buhar basıncı hakkında bilgi sahibi olmak gerekir. Tuzlu göllerde buharlaşma hızı normal tatlı su göllerindekinden daha yavaştır. Bunun nedeni, tuzun varlığının buhar basıncını düşürmesidir. Bu da uçucu olmayan maddelerin içinde çözündükleri sıvının buhar basıncını düşürdüğünü gösterir. Fransız bilim adamı François – Marie Raoult uzun araştırmalar sonucunda kendi adı ile anılan bir yasa ile bu durumu açıklığa kavuşturmuştur. Raoult Yasasına göre, bir çözeltinin buhar basıncı, çözücünün saf haldeki buhar basıncı ile onun mol kesrinin çarpımına eşittir. Çözeltinin  $i$  maddesinin kısmi buhar basıncı " $P_i$ " büyüklüğü ile gösterilmektedir. Diğer bir deyimle

$P_i$  büyüklüğü; sıvı veya katı çözeltiyle denge durumunda bulunan buhar faz içinde,  $i$  maddesinin sahip olduğu kısmi basıncı belirtir. Eşitlikte yer alan " $P_i^*$ " ise, saf  $i$  maddesinin, çözeltinin basıncı ve sıcaklığındaki buhar basıncıdır. " $x_i$ " büyüklüğü ise  $i$  maddesinin çözelti içindeki (buhar fazda değil) mol kesrini belirtir. Buna göre Raoult Yasası;

$$P_i = P_i^* x_i \quad (2.2)$$

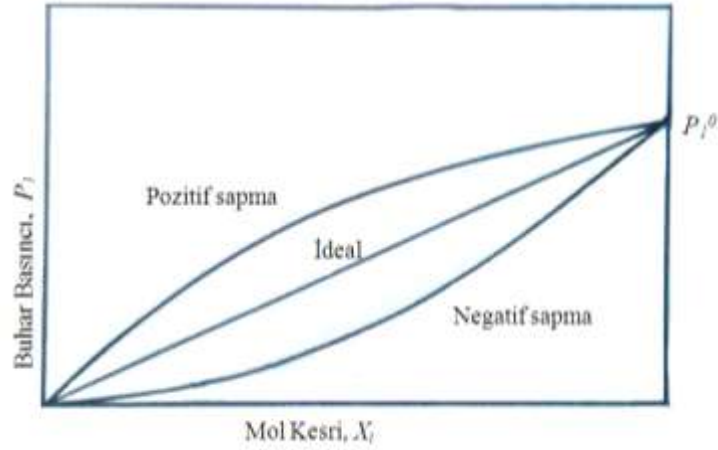
şeklinde ifade edilir. Çözücünün mol kesri  $x_i$ , çözücünün çözelti içindeki mol sayısı  $n_1$ , çözünen maddenin çözelti içindeki mol sayısı  $n_2$  olmak üzere,

$$x_i = \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right)$$

$$P_i = P_i^* \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) \quad (2.3)$$

şeklinde yazılabilir. Bu yasaya göre, bir çözeltinin buhar basıncı, çözücü ve çözünenin kısmi basınçları ile ilişkilendirilebilir. Raoult Yasası, ideal ve ideale yakın özellikte olan seyreltik çözeltilere başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. İdeal çözeltilerde, çözünen ve çözücü molekülleri arasındaki kuvvetler ile çözücü molekülleri arasındaki kuvvetler birbirine benzerdir. Dolayısıyla, bu çözeltilerin hazırlanma aşamasında herhangi bir ısı açığa çıkması veya sisteme ısı verilmesi söz konusu değildir, yani  $\Delta H = 0$ . Toluen-benzen, hegzan-pentan gibi hidrokarbon sistemleri ideale yakın bir çözelti oluşturur. Gerçek çözeltiler, ancak çözünen derişiminin düşük olduğu durumlarda Raoult Yasasına uyarlar. Uçucu olmayan bir maddenin çözünmesi, çözücünün buhar basıncını düşürür. İdeal bir çözeltide bu düşme mol kesri ile orantılıdır.

İdeal olmayan çözeltilerin bazıları Raoult kanunundan pozitif sapmalar, bazıları ise negatif sapmalar gösterir. Bu sapmalar moleküller arası farklı etkileşimlerin sonucudur.



Şekil 2.1. Raoult Kanununun gösterilimi.

### 2.3. Homojen Bir Karışımın Termodinamik Bağlılıkları

Eşit moleküllerden oluşmuş, sistem boyunca  $P$  basıncı ve  $T$  sıcaklığı sabit olan sistem dengededir. Temel dört termodinamik denkleminin, entropi ve hacim gibi çok geniş parametrelerden oluşan fonksiyonun birinci dereceden homojen olması gerekmektedir.

Oluşan sistemin  $E$  enerjisi,  $V$  hacmi,  $S$  entropisi,  $T$  sıcaklığı ve  $N$  parçacık sayısının bir fonksiyonu olarak,

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

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

şeklinde yazılır. Buradaki hacim, entropi, ve parçacık sayısı en genel homojen fonksiyon ifadeleri olacaktır.

Helmholtz serbest enerjisi  $F$ ;  $V$  hacmi,  $N$  parçacık sayısı ve  $T$  sıcaklığının bir fonksiyonudur. Sabit sıcaklık ve hacim geniş parametre olduğu için oluşacak fonksiyon,

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

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

şeklinde olur.

Termodinamik potansiyel Gibbs serbest enerjisi  $G$ ;  $P$  basıncı,  $N$  parçacık sayısı ve  $T$  sıcaklığının bir fonksiyonu olarak,

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

$$G = Nf(P, T) \quad (2.4)$$

formunda yazılır.

Isı fonksiyonu olara da adlandırılan  $H$  entalpisi;  $P$  basıncı,  $N$  parçacık sayısı, ve  $S$  entropisinin bir fonksiyonu olarak,

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

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

şeklinde ifade edilir.

Dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır bunlar; sistemin durumundaki hacimden başka  $\lambda_i$  gibi parametreler de bulunuyorsa sistemin enerjisinin diferansiyeli,  $\lambda_i$  'nin diferansiyeli ( $d\lambda_i$ ) oranında artırılmalıdır, yani

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

gibi olmalıdır. Buradaki  $\Lambda_i$ , sistemin durumunun bazı fonksiyonlarıdır. Buradan, serbest enerji (Helmholtz), termodinamik potansiyel (Gibbs serbest enerjisi) ve entalpinin diferansiyelleri;

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

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

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \Lambda_i d\lambda_i \quad (2.6-d)$$

olacak şekilde elde edip termodinamiğin dört temel denklemini göstermiş oluruz.

Başlangıçtaki  $N$  parçacık sayısı, bağımsız bir değişkendir ve burada  $d\lambda$  ifadesine karşılık gelir.  $dN$  ile termodinamik diferansiyel denklemimiz orantılı artacaktır, yani yukarıda göstermiş olduğumuz dört temel termodinamik diferansiyel denklem,

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

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

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

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (2.7-d)$$

şeklinde ifade edilir. Buradaki  $\mu$ , kimyasal potansiyel ifadesinin

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

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{P, T} = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S, P} \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabildiği görülür.

Şimdiye kadar eşit moleküllerden oluşan sisteme değindik. Bundan sonra ise farklı ve birden çok moleküllerin oluşturduğu sisteme değineceğiz. Bahsettiğimiz bu sistem, birden çok maddenin bütün karışım türlerini içine alır. Tam denge durumundayken sistemin bileşenlerin sayısı, madde sayısı olarak ve tüm termodinamik nicelikler için tayin edilebilir. Farklı maddeler sistemde kendi aralarında kimyasal reaksiyonda bulunursa, bağımsız bileşenlerin sayısı ile sistemdeki farklı maddelerin sayısı aynı olmayabilir. Buda bize sistemin kısmi dengede olduğunu gösterecektir. Termodinamik niceliklerin tespiti için de özellikle madde miktarlarının bilinmesi gereklidir [47].

Termodinamik ifadelerin hepsi geniş (extensive) değişkenler, hacim ve farklı parçacık sayısı cinsinden birinci dereceden homojen bir fonksiyon olmak zorundadır. Sistemdeki parçacık sayısına göre tek bir kimyasal potansiyel kavramı yerine karışımın her bir bileşeni için ayrı ayrı  $\mu_i$  kimyasal potansiyeli vardır ve bunlar  $\mu dN$  parçacık sayısına

göre termodinamik potansiyelin türevidir. Buna göre yukarıda yazdığımız (2.7-a-d) denklemleri  $\mu dN$  ile  $\sum_i \mu_i dN_i$  değiştirilmesi gerekir. Örneğin  $dH$  diferansiyeli,

$$dH = TdS + VdP + \mu dN \quad (2.9)$$

kimyasal potansiyel ise,

$$\mu = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{P,T} \quad (2.10)$$

şeklinde olacaktır.  $N_i$ 'ye göre  $H$  (entalpi), birinci dereceden homojen bir fonksiyondur ve kimyasal potansiyel bu yüzden değişkenlere göre sıfırıncı dereceden bir fonksiyon olması gerekmektedir.

$N_i$ 'ye göre birinci dereceden homojen bir fonksiyon olan  $G$  ise Euler teoremini kullanarak,

$$G = \sum_i N_i \frac{\partial G}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i \quad (2.11)$$

halini alır ve  $G = N\mu$  formülünün en genel formudur.

$\Omega$  potansiyeli ise;

$$\Omega = F - \sum_i \mu_i N_i \quad (2.12)$$

şeklinde yazılır ki bu da

$$\Omega = -PV \quad (2.13)$$

olur. Denklem (2.13)'te  $P$  basıncı, sistemin değişik kesimlerinde eğer farklı değerler alırsa bir dış alan içindeki sistemler için geçerli olmaz.

## BÖLÜM 3

### KRİTİK ÇİZGİLER VE İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARININ GLOBAL FAZ DİYAGRAMLARI

Bu bölümde kritik çizgiler ve gaz-sıvı karışımlarının global faz diyagramları hakkında bilgi vereceğiz. Bu çizgiler ve diyagramlar karmaşık olabilecekleri gibi basit iki boyutlu bir yapıya da sahip olabilirler.  $P-T-x$  veya  $P-V-T$  diyagramlarının üç boyuttaki gösterimlerini kullanmaktansa  $x_1-x_2$  (yoğunluk-yoğunluk),  $P-T$  (basınç-sıcaklık),  $P-V$  (basınç-hacim),  $T-x$  (sıcaklık-yoğunluk) gibi ikili olarak incelemek daha kolay olacaktır. Biz ise bu tezde kritik çizgileri  $x_1-x_2$ ,  $P-T$  ve düzleminde gösterip inceleyeceğiz.

Öncelikle izdüşüm (projeksiyon) kavramını açıklamak için, nispeten daha basit görünüme sahip olan saf yapıya sahip tek bileşenli sistemin  $P-V-T$  faz diyagramını kullanarak değişik eksenler üzerindeki izdüşümü gösterilecektir. Ardından, Gibbs faz kuralından bahsettikten sonra ikili gaz-sıvı karışımların muhtemel global faz diyagram tipleri tek tek ele alınacaktır. Son olarak ise bu diyagramlarda faz geçişlerinin gerçekleştiği özel noktalar incelenecektir.

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

##### 3.1.1. Faz, Bileşen ve Faz Diyagramı Kavramları

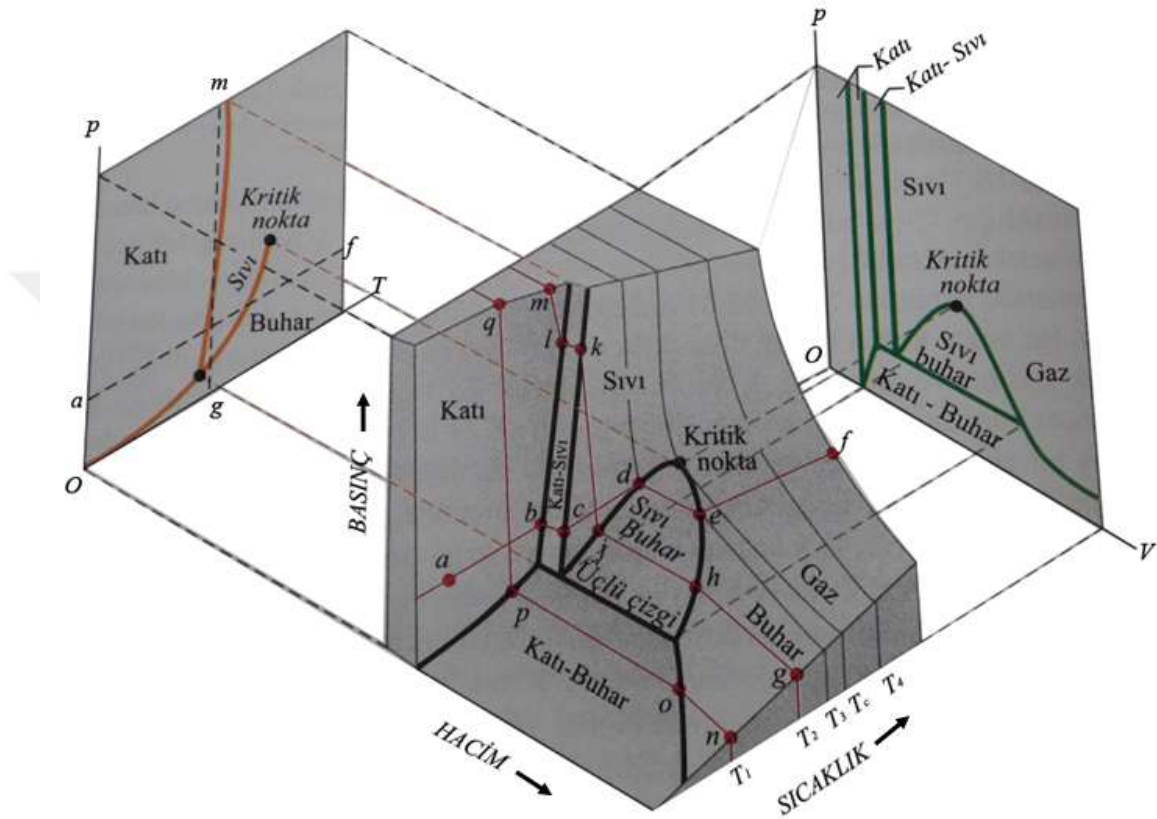
Faz, saf maddelerin bir parçası olarak tarif edilir ya da başka bir deyişle bir fazın mekanik şekilde bölünmesiyle oluşan küçük parçalar, özellikleri bakımından birbirleriyle benzerdir ve sistemin diğer parçalarından fiziksel olarak ayrılan kısmıdır. Fazlar arasındaki farkı kristal yapılarından ve atomların dizilişlerinden anlayabiliriz. Bir faz

farklı bileşimler ve sıcaklıklardan oluşabilir lakin kristal yapıları hep aynı kalır ve faz tek bir maddeden oluşmak zorunda da değildir. Örneğin gazları ele alırsak bir gaz başka gaz ile istenilen oranda karıştırılarak tek bir faza sahip yeni bir gaz oluşturulabilir. Katı ve sıvıların faz sayıları ise birbiri içerisindeki çözünürlüklerine bağlıdır. Örnek verecek olursak su ve zeytinyağı birbirleri ile karışmazlar. Zeytinyağı üstte su ise altta olur ki buda iki farklı fazı oluşturur. Tek bir faza örnek verecek olursak su ve alkol birbirleri içerisinde hangi oranlarda karıştırılırlarsa karıştırılsın birbirleri içerisinde çözünürler ve bunların karışımından tek bir faz oluşur. Aynı şekilde tuz ve su karıştırılırsa da tek fazlı bir karışım elde edilir. Eğer suyun içerisine atılan tuzun miktarı çözünürlük sınırını aşarsa fazla gelen tuz suyun tabanına çöker ve böylelikle iki fazlı bir karışım oluşur.

Bileşen ise sistemi meydana getiren element veya bileşiklerdir. Bir fazın veya sistemin bileşeni her bir bileşenin sistemdeki bağıl miktarıdır. Genellikle faz sistemleri tek bileşenli (saf), iki bileşenli (ikili), üç bileşenli (üçlü) olarak sınıflandırılabilir. Bir faz sistemi ise içerisinde bulundurduğu bileşenlerinin sayısı, sistem içerisindeki bütün fazları tanımlayabilen en küçük atom ya da molekül sayısıdır. Örnek verecek olursak su, buz ve su buharı tek bileşenli bir sistemdir. Su bileşeninin ( $H_2O$ ) hidrojen ve oksijenle birleşmesi ile oluşmuş olması suyun tek bir fazlı olması gerçeğini değiştirmez. Çünkü normal şartlar altında hidrojen ve oksijenin birbirinden ayrılması mümkün değildir. İki bileşenli metalik alaşım sistemi Bakır-Çinko karışımının metalik alaşım sisteminin, farklı kristal yapıya sahip altı fazı vardır ama bütün fazlar çinko ve bakırın cinsinden ifade edildiği için bu sistem iki bileşenlidir.

Faz diyagramları, maddenin farklı sıcaklık, basınç ve hacim bileşimindeki veya karışımın içeriğinin fonksiyonuna bağlı olarak ifade eden mikro yapısını gösteren haritalara, grafiklere denir. Bir maddenin uğradığı fiziksel hal değişimlerini ifade etmenin en iyi ve kolay yönü onun faz diyagramı ile gösterilmesidir. Tek bir diyagramda bu üç özelliği göstermek zor ve kullanışlı olmayacağından faz diyagramları genellikle basınç-bileşim, basınç-sıcaklık ve sıcaklık-bileşim şeklinde ele alınır. Tek bileşenli maddeler için çizildiği gibi faz diyagramlarını ikili ve üçlü alaşım sistemleri için de çizilebiliriz. Basıncın etkisi ikili sistemlerin katı sıvı geçişlerinde genellikle ihmal edilir. İkili faz diyagramları, iki metalik ya da organik malzemelerin farklı oranlarda karıştırılması ile ortaya çıkan farklı fazları sıcaklığa bağlı olarak gösteren diyagramdır.

İzdüşüm olayını daha anlaşılır bir şekilde gösterecek olan tek bileşenli bir sistemin faz diyagramıdır. Bunun için saf bir maddenin yani karışım olmayan bir maddenin faz diyagramına bakacağız ki madde saf madde olmasından dolayı tek bir kritik nokta ihtiva edecektir.



Şekil 3.1. Tek bileşenli sistemi  $P-V-T$  grafiğinin  $P-V$  ve  $P-T$  izdüşümleri [49].

Tek bileşenli sistemin koordinatları yukarıdaki Şekil-3.1.'de görüldüğü gibi  $P-V-T$  olan üç boyutlu bir uzayda sadece bir yüzeymiş gibi gösteriliyor. Sadece bir yüzeyin tek başına ayrıntılı bilgi vermesi oldukça karmaşık ve zor olacağı için  $P-V-T$  grafiğinin izdüşümleri  $P-V$  ve  $P-T$  bize daha detaylı bilgi verecektir.  $P-T$  izdüşümü genelde faz kuralı diyagramı olarak da ifade edilir. Bu faz kuralında ise, diyagramdaki iki fazlı durumlar bir çizgi ile gösterilirken  $V-P$  ve  $V-T$  diyagramlarındakiler düzlem alanları ile gösterilir. Çünkü dengedeki iki fazlı durumlarda bulunan  $V$ , sabit değere sahip değildir.

Yukarıdaki Şekil-3.1.'de bulunan  $abcdef$  çizgisi, eğer madde sabit basınç altında ısıtılırsa, buharlaşma  $de$ , erime ise  $bc$  çizgisi boyunca olacaktır. Sıcaklık arttıkça hacim de değişecektir. Sabit sıcaklıkta sıkıştırılmaya karşılık gelen çizgi  $ghjklm$  çizgisidir ve katılaşma  $kl$  çizgisi, sıvılaşma  $hj$  çizgisi boyunca devam eder. Basınç artarken  $gh$  ve  $jk$  çizgileri sabit sıcaklıktaki sıkıştırmayı gösterir ve basınç artışı  $jk$  ile verilen sıvı  $lm$  ile katı ve  $gh$  ile de buhar bölgesine oranla çok büyüktür. Buhar halindeyken  $nogp$  çizgisi doğrudan sabit sıcaklıkta katılaşmaya geçiş yapar.  $hc$  çizgisine ise dengedeki fazları gösteren noktaları ve birbirlerini birleştirdiği için “birleştirme çizgisi” denir.

Yukarıdaki Şekil-3.1.'de tek bileşenli bir sistem yerine karışım kullanılsaydı eğer, bileşen sayısı kadar kritik nokta ve bu kritik noktaları da birbirine bağlayan kritik çizgiler oluşacaktı. Tezin ilerleyen konularında kritik çizgiler ve karışımların faz diyagramları ele alınarak incelenecektir.

### 3.2. Gibbs Faz Kuralı

Kimyasal termodinamik hesaplamalarının en önemlilerinden biri olan faz kuralı J.W. Gibbs tarafından 1876 yılında geliştirildi. Faz kuralı, bir sistemde faz sayısının ve bileşen sayısının belirli olması durumunda serbest değişken olup olmadığını belirleyebilmek için kullanılan bir kuraldır.

Faz diyagramlarında önemli olan ölçüt birden fazla kritik noktalı (ikili, üçlü, dörtlü kritik nokta gibi) eğrilerdir. Şekil-3.1.'deki tek bileşenli bir sistemin faz diyagramında tek bir kritik nokta bulunacak ve bununla beraber bahsedilen bu noktada iki fazın termodinamik hali aynı olacaktır. Kritik nokta sayısı arttıkça oluşacak olan fazların termodinamik durumları da özdeş olacaktır. Örneğin bir diyagramda beş kritik nokta olsun, bu beş fazın termodinamik hali özdeş olacaktır.

Sistem içindeki fazların denge hali içerisinde bulunabilmesi için faz kuralı, gerekli olan koşulları belirler. Heterojen sistemlerle ilişkili bir şekilde faz kuralı Gibbs tarafından geliştirilmiş çalışmaların en önemlilerinden biri olarak bilinmektedir. Kimyasal bileşenlerin sınıflandırılmasında da önemli olan bu kural kimyasal bileşenlerin kararlılıkları hakkında da yorum yaptırır ve faz diyagramlarının çizilebilmesini sağlar.

Gibbs faz kuralını belirleyen ve sistemdeki fazların dengesini etkileyen üç etken; bileşim, basınç ve sıcaklıktır. Bu yüzden faz denge şartında, bileşenlerin basıncı, sıcaklığı ve kimyasal potansiyelleri aynı olmalıdır. Bir sistemi inceleyerek Gibbs faz kuralını elde etmeye çalışalım. O halde;

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

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

gibi ifade ederiz. Kimyasal potansiyeller sıcaklık, basınç ve söz konusu fazdaki değişik bileşenlerin sayısı olan  $n-1$  tane konsantrasyonu (derişimi) ile bağımsız değişkeni  $n+1$  tane gibi olan fonksiyonu ifade eder. (3.1) denkleminin şartı  $n(r-1)$  tane denklem takım şeklindedir ve bu denklemde bilinmeyen sayısı  $2+r(n-1)$ 'dir. Verilen bu denklemin bir çözüme kavuşabilmesi denklem sayısının bilinmeyen sayısından küçük ya da eşit olması ile gerçekleşir. O halde denklem,

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

şeklinde olması gerekir. Bağımsız bileşenin  $n$  tane olduğu bir sistem için  $n+2$ 'den çok faz birbiriyle denge durumuna aynı anda ulaşamazlar. İşte bu duruma Gibbs faz kuralı denir.

Aynı sistemde içerisinde bulunan fazların sayısı  $r$ ,  $n+2$ 'den küçükse denklem (3.1)'de denge durumu bozulmadan herhangi bir  $n+2-r$  değişkeni keyfî bir değer olarak seçebilir. Ortamda denge şartını etkilemeden değiştirilebilen bir değişken sayısı varsa buna sistemin termodinamik serbestlik derecesi denir ve " $f$ " ile gösterilir. Böylece faz kuralı,

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

şeklin de yazılabilir fakat  $f$  sıfırdan küçük olamaz.

Sistemde bulunan yüksek dereceden kritik noktaların meydana gelmesi için sistemin içindeki en küçük bileşen sayısındaki sınırlama, (3.3) denkleminde verilen Gibbs faz kuralının incelenmesiyle bulunur [3]. Buna göre Gibbs faz kuralı,

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

şeklinde yazılabilir. Denkleminde bulunan  $\phi$  ise ek şartlar sayısıdır. İkili karışımlarda normal kritik nokta için bileşen sayısı ve faz sayısı:  $n = 2$  ,  $r = 2$  'dir ve  $\phi = 1$  'dir. Eğer  $k$ . dereceden bir kritik nokta olursa denklem  $\phi = (k - 1)$  olacaktır. Bu durumda kritik nokta için faz kuralını yeniden yazacak olursak,

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

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

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

şeklinde olmalıdır. Üçlü bir kritik nokta için  $k = 3$ ,  $n \geq 3$  ve dörtlü kritik nokta için ise  $k = 4$ ,  $n \geq 5$  olması gerekir.

Birkaç tane bileşen ve fazdan oluşan sistemlerin denge şartı ise, her bir faz için bileşenlerin kimyasal potansiyelleri birbirine eşit olmalıdır. Yani,

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma = \dots\dots\dots$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma = \dots\dots\dots \quad (3.7)$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \dots\dots\dots$$

olur. Bu genel şartın sonucuna Gibbs Faz kuralı olarak adlandırdığımızdan bahsetmiştik. Gibbs faz kuralına göre, eğer sistem dengede ve  $C$  tane bileşenden,  $P$  tane de fazdan oluşuyorsa, sistemin serbestlik derecesi ( $F$ ), basıncın değişken bir parametre olması durumu için,

$$P + F = C + 2 \quad (3.8)$$

olarak ifade edilir. Bir serbestlik derecesi,  $T$ ,  $P$ ,  $X_A$ ,  $X_B$  gibi intensif değişkendir ve bu değişkenler sadece denge sürdürülürken bağımsız bir şekilde değiştirilebilir. Eğer basınç sabit kalırsa, bir serbestlik derecesi kaybolur ve faz kuralı,

$$P + F = C + 1 \quad (3.9)$$

olur. Burada,  $P$  faz sayısı,  $C$  bileşen sayısı ve  $F$  ise sistemin serbestlik derecesidir. Serbestlik derecesi, mevcut bulunan fazların sayısından bağımsız bir şekilde değişebilen ve sistemi karakterize eden basınç, sıcaklık veya bileşim gibi değişkenlerdir şeklinde açıklanabilir.

Faz kuralının amacı nedir? Basınç, sıcaklık veya bileşim değişkenleri değiştiğinde serbestlik derecesi benzer olan sistemler aynı değişimi gösterirler. Dolayısıyla fiziksel sistemlerin çoğunluğunda faz dönüşümleri ile ilgili bilgi, faz şartından çıkartılabilir. Öte yandan burada, faz dönüşümün hızı ile ilgili bize bilgi vermediğini de belirtmemiz gerekir.

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

Deneyssel olarak belirlenmiş faz diyagramları tiplerinin bir tartışmasını bu kısımda ele alacağız. Özel dikkat gösterilmesi gereken olaylar sıvı-gaz dengesi ve kritik olaylardır. İkili gaz-sıvı faz diyagram sınıflandırmasında literatürde oldukça sık kullanılan Scott ve van Konynenburg faz diyagram sınıflandırması, altı ana faz davranış tipinden oluşur ki bunları ileriki kesimlerinde Tip I' den Tip VI' ya kadar ele alacağız.

Bilindiği gibi günlük hayatta maddenin üç durumu vardır bunlar: katı, sıvı ve buhar. Saf bir sıvı ısıtıldığında, sıklıkla buhar haline dönüşür. Bu durum gerçekleştiğindeki sıcaklık uygulanan basınca bağlıdır. Kaynama sıcaklığında ise sıvı fazın buhar fazıyla dengede olduğu söylenir. Bu fazların basınç-sıcaklık ( $P$ ,  $T$ ) düzlemindeki grafiksel gösterimi ve bunların karşılıklı olarak oluşturduğu birlikteliğe faz diyagramı denir. İkili bir sistemdeki sıvı, buhar ve/veya katılar arasındaki her faz dengesini açıklayan bütün faz diyagramlarına tam faz diyagramları denir.

Her türlü kritik olguyu gösteren komple faz diyagramlarına odaklanan Valyasko'dur [49]. Valyasko polimorfizm, azeotropi, katı çözeltilerin oluşumu ve yeni bileşikler gibi olgularla komple faz diyagramları gibi konuları ele almadı. Onun yaptığı sınıflandırmaya göre, kritik olaylar söz konusu olduğunda komple faz diyagramları iki gruba ayrılır:

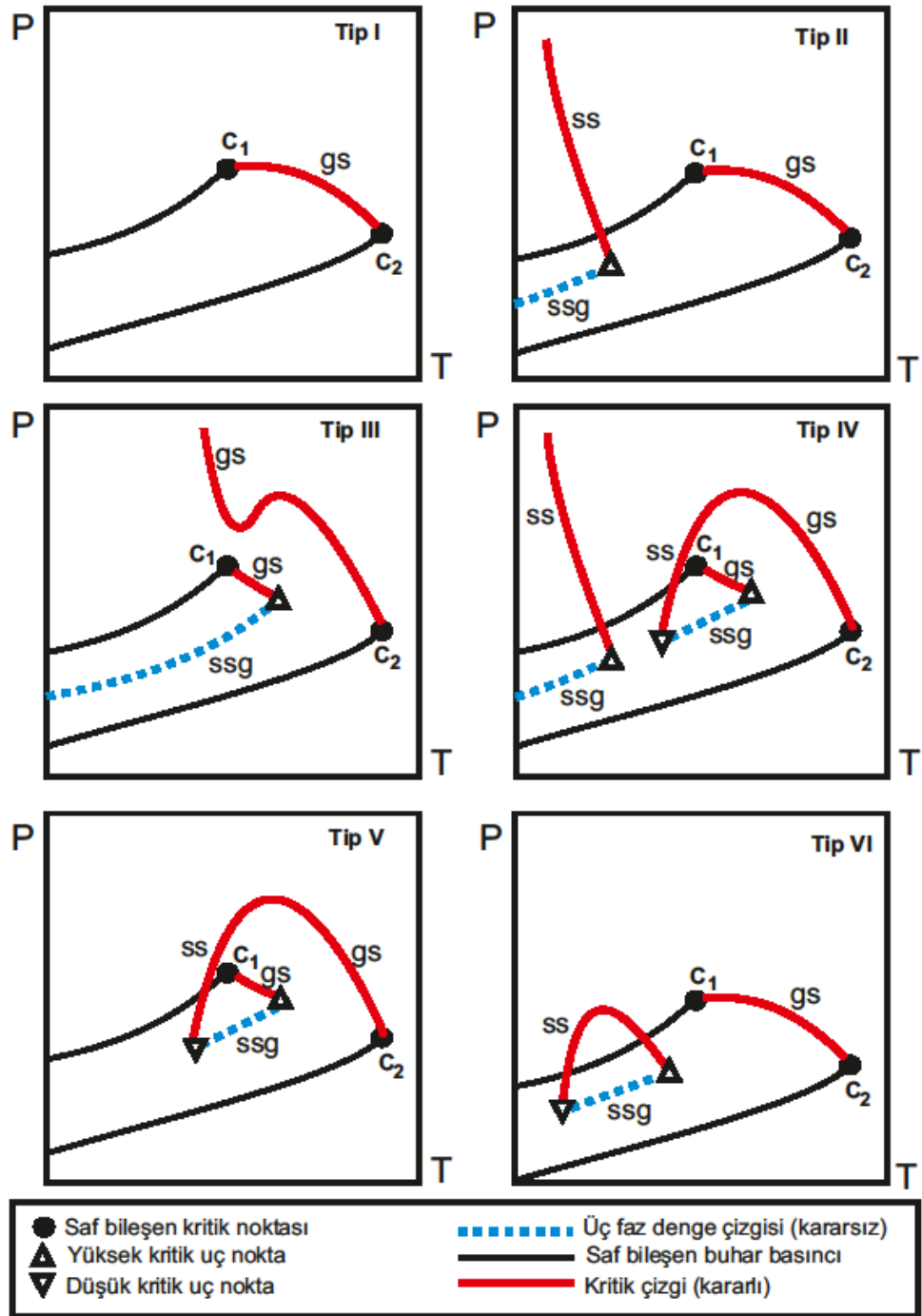
Grup I: Kritik fazların katı faz ile dengede olmadığı durumdaki komple faz diyagramlarını

Grup II: Katı faz ile dengelenen kritik fazların olduğu komple faz diyagramlarını inceler.

Dikkat edilmesi gereken en önemli şey kritik olayların bu sınıflamada önemli bir rol oynadığıdır. Kritik olayları daha kesin bir şekilde ifade edecek olursak; bir sıvının kritik noktasını, birlikte var olan buhar ve sıvı fazlarının ayırt edilemeyeceği basınç-sıcaklık-bileşim uzayındaki ( $P$ ,  $T$ ,  $x$ -uzay) noktası ifade eder. Birlikte var olan iki fazın kırılma indeksi, yoğunluğu gibi tüm fiziksel özellikleri özdeş olacaktır. Saf bir bileşen için ise bu sabit basınç ve sıcaklıkta gerçekleşir. Kritik noktalar, kritik bir eğriye neden olan sıcaklıklar, basınçlar ve bileşimler aralığında ikili sistemler için var olabilirler.

van Konynenburg ve arkadaşları [2, 50, 1], Valyashko [49]'nun grup I gaz-sıvı faz diyagramlarını daha önce detaylı ve kapsamlı bir şekilde tartışmışlardı. van Konynenburg ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda katı faz dengeleri hesaba katılmamıştır. van Konynenburg ve çalışma arkadaşlarının ortaya koyduğu ikili faz diyagramlarının sınıflandırması Şekil-3.2. gösterilmektedir [2, 50, 1]. Onların önerdiği bu sınıflandırma, üç faz çizgisinin bulunup bulunmadığına, bulunduğu ise, kritik eğrilerin bağlanma şekillerine göredir.

Sadece sıvı-buhar ayrımı Tip I karışımlarında meydana gelirken, Tip II-Tip VI karışımlarında ise sıvı-sıvı karışması faz diyagramının bazı bölgelerinde meydana gelmektedir. Buhar-sıvı ve sıvı-sıvı kritik eğrileri Tip II ve Tip VI karışımlarında oldukça belirgindir. Tip III, Tip IV ve Tip V karışımlarında ise, kritik eğri iki veya daha fazla parçaya ayrılabilir. Kritik eğrinin bu noktaları artık buhar-sıvı veya sıvı-sıvı olduğu kesin olarak ifade edilemez. Faz diyagramlarının ayrıntılı tartışmalarını Rowlinson ve Swinton [3] gibi bazı araştırmacıların çalışmalarında da görülebilir.



Şekil 3.2. van Konynenburg ve Scott'un sınıflamasına göre altı temel akışkan faz davranışı tipi [2, 50, 1].

Şekil-3.2'de dolu daireler saf bileşenlerin kritik noktalarını,  $\Delta$  sembolü yüksek kritik uç noktayı (YKUN);  $\nabla$  sembolü ise düşük kritik uç noktayı (DKUN) gösterir. Kırmızı çizgiler kritik çizgiyi; mavi eğriler ise üç-faz çizgisini; sürekli koyu çizgiler ise saf buhar basınçlarını göstermektedir.

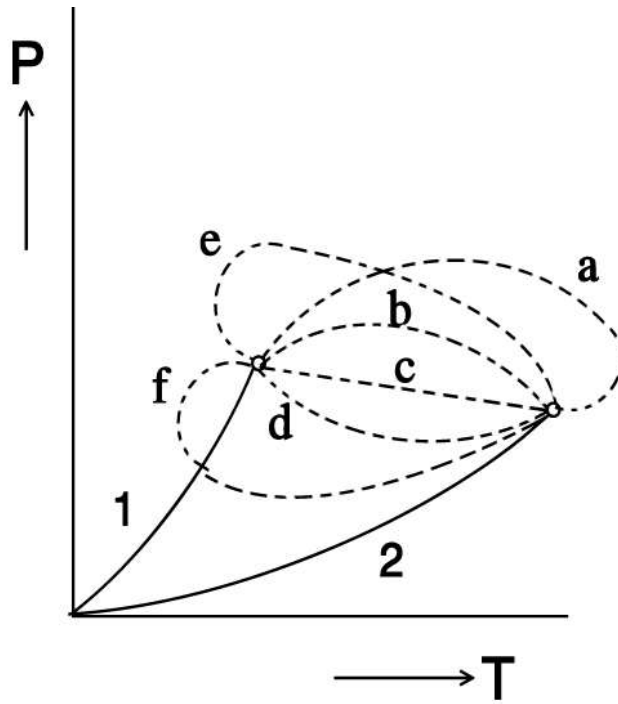
van Konynenburg ve Scott'un sınıflandırmasına göre kısaca tartışacak olursak burada deneysel olarak belirlenmiş faz diyagramlarının kısa bir özetini vereceğiz. van Konynenburg [50] "tip" kavramının yanı sıra "sınıf" kavramını da kullandı. Tip I ve II sınıf 1 karışımlarıdır ve bir saf sıvı kritik noktasından diğerine sürekli bir kritik eğriye sahiptirler. Tip III, IV ve V sınıf 2 karışımların da ise sürekli bir kritik eğri yoktur. Tip VI karışımlarını van Konynenburg ve Scott [2, 50, 1] üçüncü bir sınıf olarak tanımlarlar. Bunun nedeni Tip VI türü karışımların kapalı sıvı-sıvı karışmaz döngüsü göstermeleridir. Bu çalışma arkadaşları "Tip VI" terimini kullanmamışlardır. Daha sonraki yazarlar tarafından kullanılmaya başlanmıştır bu terim [3] ve şimdi standart kullanımdadır. Her faz davranışının tipi, bu faz davranışını gösteren bir veya daha çok ikili karışım örneği ile gösterilecektir. İkili sistemler için deneysel olarak belirlenmiş kritik verilere ayrıntılı bir inceleme kaynak [51, 52] 'da bulunabilir.

### 3.3.1. Tip I Faz Davranışı

Tip I karışımları, sıvı-sıvı karışımı olmadan devamlı bir buhar-sıvı kritik eğrisine sahiptir. Genel olarak gerçek karışımlarda, bileşenlerden birinin kristalleştirilmesi düşük sıcaklıktaki sıvı-sıvı faz ayrımını maskeleymektedir. Kimyasal olarak eş olan ve/veya karşılaştırılabilir kritik özelliklere sahip olan ikili sistemlerde Tip I davranışı oluşur. Örnek verecek olursak benzen + sikloheksan en yaygınlarıdır [53, 54].

Homolog bir diziye ait maddelerin karışımları, basit Tip I davranıştan yalnızca bu farkları ve dolayısıyla kritik özelliklerinin yanı sıra değerleri belirli bir orandan fazla olduğunda saptanmaktadır. Örnek verecek olursak, sıvı haldeki kısmi karışabilirliğe, metan bir bileşen olarak n-alkan serisinde ve Tip I'den Tip V'e geçiş ilk olarak n-heksan ile ortaya çıkarken [55], daha hafif bir bileşen olan etanla beraber n-oktadekan gösterilmektedir [56]. Bu davranış propan ile ikinci bileşen  $n-C_{30}$  olduğunda oluşur [57].

Başlangıçta iki saf bileşenin kritik noktalarını birbirine bağlayan sürekli kritik eğrinin şeklini düşünersek Tip I karışımlarını rahatlıkla ayırt edilebiliriz. Bununla beraber azeotropi varlığı ve/veya yokluğu belirtilmelidir.



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

Yukarıdaki Şekil-3.3. kritik eğrinin  $P-T$  diyagramının çeşitli şekillerini temsil etmektedir. Bu diyagrama baktığımızda saf buhar basınçları düz eğri olarak, kritik eğriler ise noktalı eğriler olarak gösterilmiştir. Saf bileşen kritik noktaları ise açık daireler şeklinde gösterilmiştir.

$P-T$  ve  $T-x$  düzlemlerinde kritik eğrinin neredeyse doğrusal olduğu eğrilerde **c**'ye karşılık geliyorsa bu karışımlar çok benzer kritik özelliklere sahip olan maddeleri temsil eder ve örneğin n-dekan+benzen [59] ile oluşturulur.

Kritik eğri, yukarı doğru dışbükey ve hem  $P$  hem de  $P-T$  düzlemlerinde maksimumlar sergileyen ve **b** eğrisine karşılık gelen karışımların en yaygın olduğu sistemler Tip I sistemleridir. Bu sistemler kritik sıcaklıklar veya hacimler arasındaki farklılaşmadan dolayı ortaya çıkar. Bu bileşenler özellikle saf bileşenlerdir. Örneğin, propan+n-oktan [60].

Son derece seyrek olan karışımlar kritik **a** eğrisine uyarlar. Böylelikle her iki bileşenin kritik sıcaklıklarından daha yüksek sıcaklıklarda kısmen de olsa karışabilirlik vardır. Bütün bu ortak tanımlamalardan yola çıkılarak maddelerin gaz halinde oldukları düşünülmelidir. Buna benzer faz davranışları, üçüncü tür gaz-gaz karışmazlığına bir

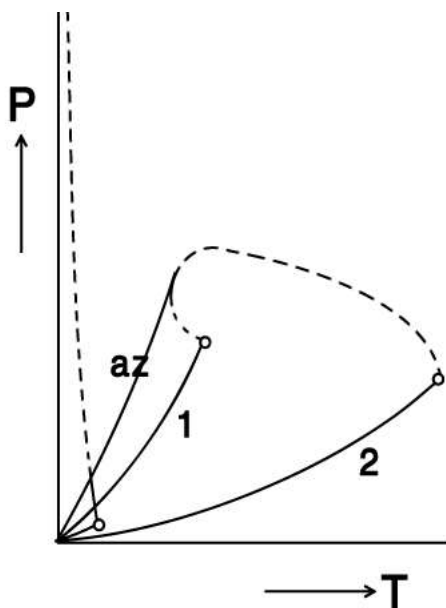
örnektir. Böyle bir faz davranışı sergileyen ikili bir sisteme örnek verecek olursak bu sikloheptan+tetraetilsilan'dır [61].

Tip I karışımlarının kritik çizgileri her yerde iç bükeydir ve genellikle **d** eğrisinde olduğu gibi bir basıncı minimum gösterirler. Propan+hidrojen sülfid [62] ise buna örnektir.

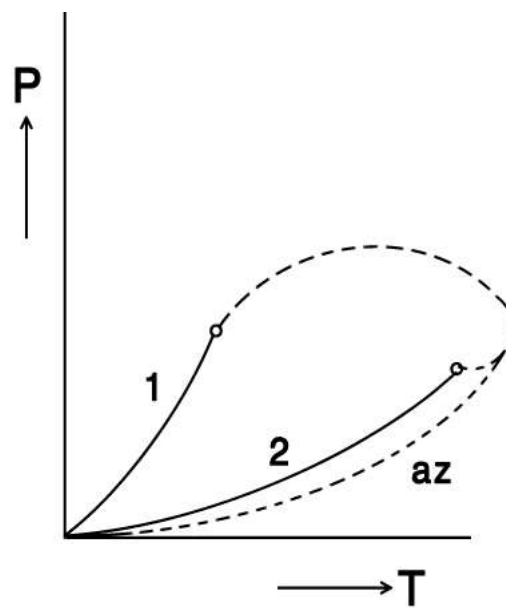
$P-T$  İzdeşimünde ki **e** kritik eğrisinde, sıcaklık minimuma doğru iner ve yukarı doğru uzanan maksimum basınç azeotropisi ise sürekli kritik çizgi ile birleşir. Buna örnek olarak ise, aseton+n-pentan [63] verilebilir.

**f** kritik eğrisi ise Şekil-3.3.'de gösterilen kritik yerin son türüdür. Buradaki kritik eğri ise minimum sıcaklıktadır ve yukarıya doğru iç bükeydir. Bir n-alkanol ve bir n-alkan'dan oluşan karışımlarda bu tip faz davranışları bulunur [64].

van Konynenburg ve arkadaşlarının [2, 50, 1] hesaplama çalışmalarına bakıldığında, ikili karışımlar aynı büyüklükteki karışımlardan oluşurlarsa eğer sürekli buhar-sıvı kritik çizgisinin, maksimum basınç azeotropisi sergilediklerini göstermişlerdir. Böyle bir durumda düşük sıcaklıklarda her zaman bir sıvı-sıvı kritik çizgisi vardır ve bu sergilediği davranışta Tip II'ye aittir. Başka bir şekilde ifade edecek olursak hesaplanabilir şekilde, bir Tip I karışımı ile maksimum basınç azeotropisi, aynı büyüklükteki moleküller için mevcut değildir. Aşağıdaki Şekil-3.4.'te bu sistem şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.4. Maksimum basınç azeotropili Tip II faz davranışı [58].

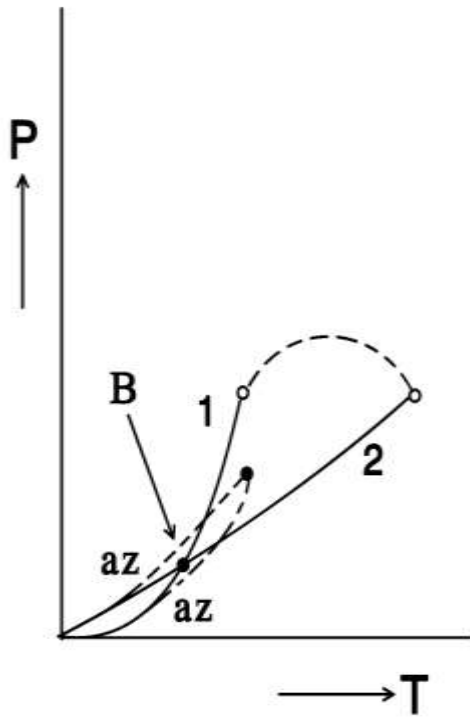


Şekil 3.5. Minimum basınç azeotropili ile Tip I faz davranışı [58].

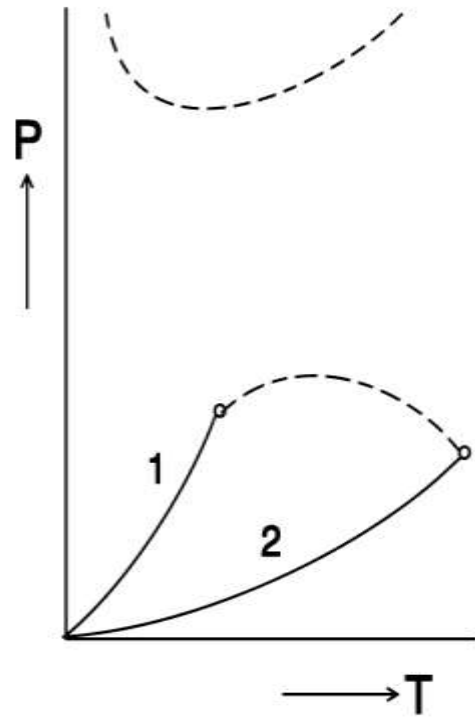
Yukarıdaki Şekil-3.4.'te görüldüğü gibi azeotropik eğri, buhar-sıvı kritik çizgisinin  $P-T$  projeksiyonuna teğettir ve kritik eğrinin sıcaklık minimumunda azeotropik kritik eğri ile birleşmediğini gösterir[58]. Bu türdeki azeotropi genelde "pozitif", "maksimum basınç" veya "minimum kaynama" azeotropisi olarak isimlendirilir. İkinci terim ise, azototropun çok düşük sıcaklıktaki iki fazlı nokta olduğu bir  $T, x$  kesitindeki bir izobara denk gelmektedir. Maksimum basınçlı olan azeotropi terimi tarafımızdan tercih edilmektedir. Maksimum basınçlı bir azotu oluşturan karışıma örnek verecek olursak bu  $\text{CO}_2 + \text{etan}$  sistemidir [65].

Şekil-3.4.'in aksine Şekil-3.5. kritik sıcaklıkta, kritik eğri maksimumu gösterir. Minimum basınç azeotropisi Şekil-3.5.'te görüldüğü gibi saf-akışkan buhar basınç eğrilerinin sağında yer alır. Bir karışımda bulunan kabarcıklaşma noktası sıcaklığı saf sıvınınkinden daha yüksekse, çapraz (1-2) etkileşiminin, (1-1) ya da (2-2) etkileşiminden daha çok etkili olduğu anlaşılmaktadır. Bu çıkarım birbirine benzemeyen moleküllerin kimyasal bir reaksiyona girme düşüncesini ortaya koymaktadır. Bu konseptte göre karışım, iki yerine üç bileşenden oluşur. Dimetil eter+ $\text{SO}_2$  [66] minimum basınç azeotropisini gösteren ikili sistemlere örnektir. İkili etanol+benzende [67] oluşan olasılıklardan bir başkası da, daha düşük basınçlarda bir azotürün oluşmasıdır. Dolayısıyla basınç arttıkça, saf olan bir sıvı-buhar basıncı eğrisinde son bulur ve kritik eğriye ulaşmaz. Uygun bir düzeyde, minimum, basınçlı azeotropiyi gösteren neredeyse bütün ikili sistemler için, buhar-sıvı kritik bölgesine denk gelen sıcaklıklarda aynı olmayan moleküller arasında bulunması gerekli olan etkileşim yok olur.

Saf bileşenler için buhar basınç eğrileri kimi zaman  $P-T$  düzleminde kesişir ve bu kesişme noktasına da "Bancroft Noktası" adı verilir. Bu noktaya sahip olan ikili karışımlar genellikle maksimum basınç azeotropizmini ifade eder. Bancroft Noktası içeren bazı sistemler azeotropinin özel bir formunu gösterebilirler. Çift azeotropiyi gösteren ikili sistemlere örnek olarak benzen+heksaflorobenzen [68, 69] verilebilir. 2,6-dimetilpiridin+4-metilpiridin sistemi çift azeotropi içerirler [69]. Şekil-3.6.'da da gösterildiği gibi her iki azeotropik eğri de azeotropik bir bitiş noktasında sona erer.



Şekil 3.6. Bancroft noktası içeren Tip I karışım [58].



Şekil 3.7. Yüksek basınç karışmazlığı içeren Tip II faz davranışı [58].

Su+3-metilpiridin için faz diyagramı ise Şekil-3.7.'de gösterilmektedir [70]. Bu bileşenlerden her biri düşük basınçlarda buhar-sıvı fazında tamamen karışabilir ve sonunda da karışımın Tip I karışım türüne ait olduğunu gösterir. Sıvı-sıvı faz ayrımı 1400 barın üstünde yani daha yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkar ve bu olayda "yüksek basınçlı karışmazlık" diye tanımlanır. Bu tip faz davranışları genellikle Tip VI faz davranış tiplerinin özel formlarıyla yakın benzerlik gösterdiğinden ileriki kısımlarda inceleyeceğimiz Kesim 3.3.7.'ye bakabilirsiniz.

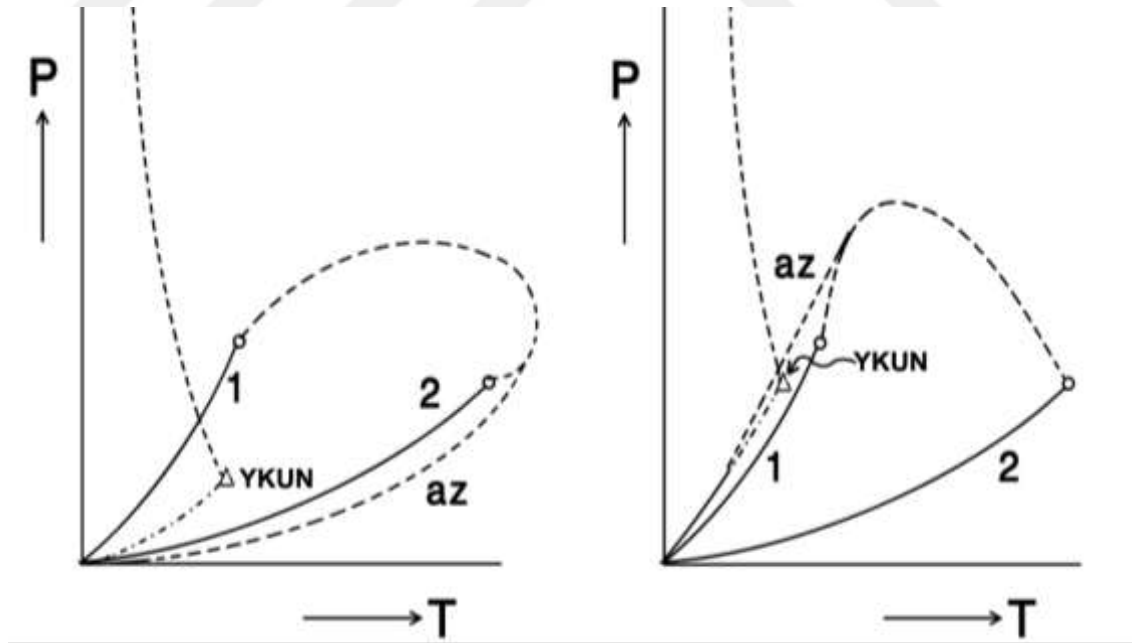
### 3.3.2. Tip II Faz Davranışı

Bu karışımlar da Tip I karışımlarında olduğu gibi sürekli bir buhar-sıvı kritik eğrisine sahiptir. Tip I karışımlara ek olarak gaz-basınç eğrileri arasında bulunan  $P-T$  projeksiyonun da, üst kritik son nokta olan "Yüksek Kritik Uç Nokta" da(YKUN) biten üç fazlı  $S_1S_2G$  çizgisi vardır. İkinci bir kritik eğri olan sıvı-sıvı kritik eğrisi bu YKUN noktasından oluşur ve daha sonra sonsuz basınçlara doğru gider. Sıvı-sıvı kritik eğrisi aslında, YKUN' nün basıncından daha düşük basınçlara kadar uzatılabilir. Böyle bir halde kritik çizginin uzatılmış tarafı, kararsız duruma gelene kadar yarı kararlıdır. Sıvı-



İkili sistemlerde su+fenol [72] pozitif azeotropi ve sıvı-sıvı karışmazlığı oluşur ve minimum basınç eşdeğerliği ise sıvı-sıvı karışmazlığı ile birlikte oldukça nadirdir. Farklı moleküllerin belli bir kompozisyon aralığında karışmadan ayrılmanın ortaya çıktığı, bileşim aralığında birbirlerini zayıf bir şekilde çektiği durumlar bu davranışın düşük buhar basıncında meydana gelmesiyle oluşur. Bir başka yönden bu bileşim aralığının dışında negatif bir azototrop oluştururlar; bu da, eşi olmayan moleküller arasında güçlü cazibe kuvvetleri anlamına gelmektedir. Sistem asetik asit+triethylaminin buna benzer bir faz davranışı sergilediğine dair güçlü kanıtlar vardır [3]. Bu tür faz davranışları Şekil-3.9.'da şematik olarak gösterilmiştir.

En uçucu bileşenin buhar basıncı eğrisinin üzerinde üç fazlı hat bulunuyorsa heterojen bir azototrop veya heteroazeotrope oluşur. Bahsedilen bu tip faz davranışı Tip II-HA tipidir ve Şekil-3.10.'da gösterilmiştir. Muhtemelen Tip II faz davranışının en yaygın şeklidir Tip II-HA faz tipi. Benzeri buhar basıncındaki iki sıvının sadece kısmen karışabilir olması durumlarında bulunur. Heteroazeotrope, metanol+n-heksan ve metanol+n-heptan karışımlarında oluşur [62, 73].

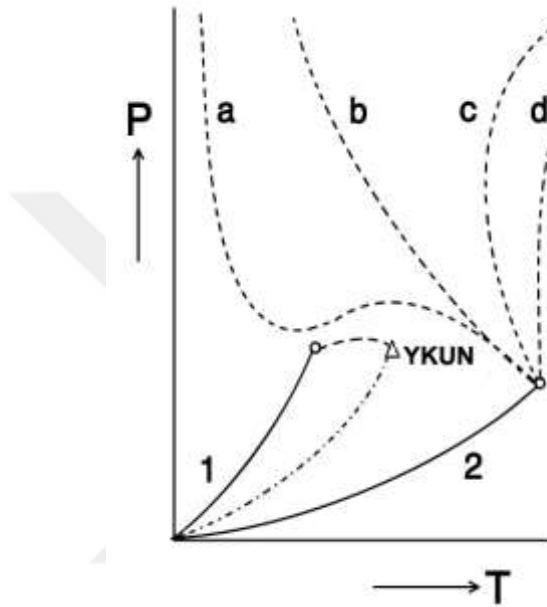


Şekil 3.9. Minimum basınçlı azotrop da dâhil olmak üzere Tip II faz davranışı gösteren ikili karışım [58].

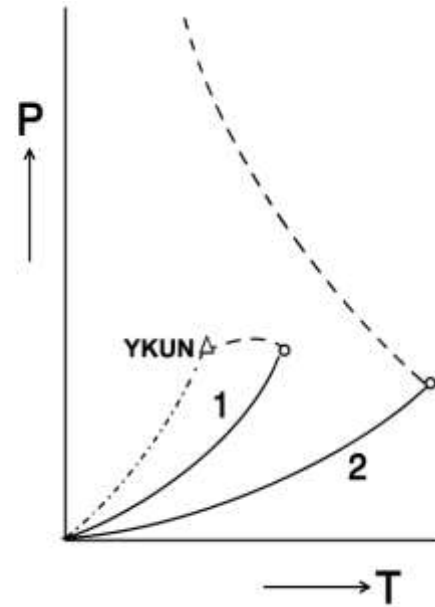
Şekil 3.10. Tip II HA faz davranışı gösteren ikili karışım [58].

### 3.3.3. Tip III Faz Davranışı

Bu tip faz karışımları iki kritik eğriye sahiptir. Birincisi kritik noktadan başlar çok yüksek kritik sıcaklıklarda ve sonsuz basınçta oluşur. Diğer bir kritik eğriyse bileşenin kritik noktasında daha düşük kritik sıcaklıkta başlar ve bir yüksek kritik uç noktada üç fazlı bir hat  $S_1S_2G$ 'yi karşılar. Aşağıdaki Şekil-3.11.'de Tip III faz davranışının dört olası durumu gösterilmektedir.



Şekil 3. 11. Tip III karışımları için dört olası durum [58].



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

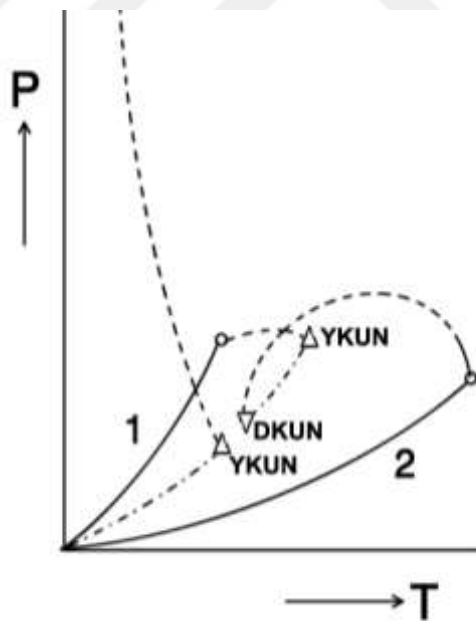
Etan+metanol sistemi, kritik eğrisinde maksimum basınca ve basıncı sonsuza kadar çıkan ve bu konuda tipik bir örnek olan sistemdir [74]. Bu anlatılanlarda Şekil-3.11.'deki **a** eğrisine karşılık gelir. Böyle bir tip faz davranışı, Tip III<sub>m</sub> olarak adlandırılır; burada ki “m” ise basınç-minimum değerini ifade etmektedir. **b** eğrisine karşılık gelen ikili bir karışım ise etan+nitrometan'dır [75]. **c** ve **d** eğrileri ise farklı türde gaz-gaz karışmazlığını ifade etmektedir. Şekil-3.11.'deki **d** eğrisini incelersek; birinci türdeki gaz-gaz karışmazlık mertebesinde kritik sıcaklığın yüksek olduğu kritik noktadan başlayan kritik eğri diğer bileşenlerin mol oranlarını arttırmak için daha yüksek sıcaklıklar ve basınçlara geçtiği görülür. Böyle bir birinci türdeki gaz-gaz karışmazlığını gösteren ikili bir sistemi ifade eden He+Xe 'dir [76]. İkinci türdeki gaz-gaz karışmazlığında ise kritik eğri, yüksek kritik sıcaklığa sahip bileşenin kritik noktasından başlar ve daha yüksek basınçlara doğru geçer. Fakat Şekil-3.11.'deki **c** eğrisinde olduğu gibi başlangıçta diğer bileşenin mol oranını artırılması için minimum

sıcaklık minimum değerinden geçer.  $CH_4$ ,  $Ar$  veya  $N_2$  ile  $NH_3$  ikinci türde gaz-gaz karışmazlığını gösteren ikili karışımlardır ve bu ikili sistemler Schouten [77] tarafından tartışılmaktadır.

Heteroezotropi ikili karışımların  $S_1S_2G$  'nin üç fazlı hattının ve daha uçucu olan bileşenin, buhar basınç eğrisinin üzerinde her yerde bulunabileceği araştırılması olgusuna denir ve Şekil-3.12.'de gösterilen Tip III-H bu tipteki bir faz davranışıdır. Bu tip davranışı  $n-C_{24}H_{50}$  'ye [78] kadar ikili  $H_2O$ +düşük n-alkan sistemlerinin sergilediği bilinmektedir.  $H_2O$  +n-alkan'dan oluşan ve karbon sayısı 24'den yüksek olan ikili karışımlar halen Tip III-H fazı davranışı gösterirler [78] fakat kritik eğriler düşük karbon sayılarından ( $n < 24$ ) oluşan eğrilerden farklıdır.

### 3.3.4. Tip IV Faz Davranışı

Bu faz davranışında aşağıdaki Şekil-3.13.'de gösterildiği gibi üç farklı kritik eğri vardır.



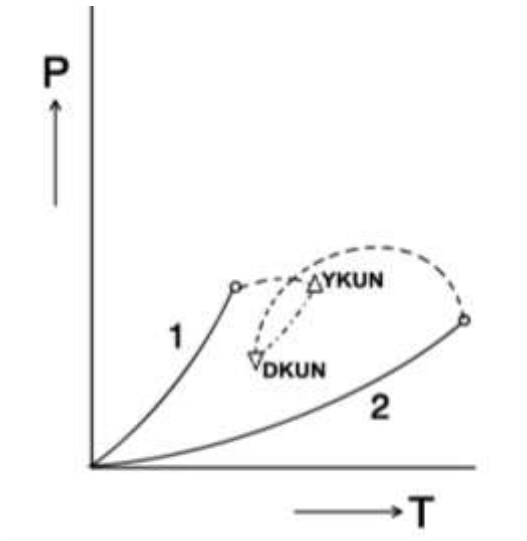
Şekil 3.13. Tip IV faz davranışı [58].

Bu bahsedilen üç kritik eğriden biri sıvı-sıvı kritik eğrisidir. Bu eğri yüksek kritik uç noktada üç fazlı bir çizgi  $S_1S_2G$  'den başlar ve çok hızlı bir şekilde sonsuz basınca geçer. İkinci kritik eğri ise düşük kritik sıcaklığa sahip olan bileşenin kritik noktasından başlar ve ikinci üç fazlı hat  $S_1S_2G$  'nin yüksek kritik uç noktasında biter. Üçüncü kritik

eğri de düşük kritik sıcaklığa sahip olan bileşenin kritik noktasından başlar, ikinci üç fazlı hat  $S_1S_2G$  'nin Düşük Kritik Uç Noktası (DKUN)'da sonlandırır. Bu son eğri karakterini sürekli olarak değiştirir. Yüksek kritik sıcaklığa sahip bir saf bileşenin kritik noktası yakınında kritik eğri buhar-sıvı halindedir. Düşük Kritik Uç Noktasına (DKNU) baktığımızda ise yakınında ki kritik eğri sıvı-sıvı durumunda bulunur. Bu tip faz davranışının ise metan+1-heksen [79] ve  $CO_2$  +n-tridekan ikili sistemlerinde olduğu bilinmektedir [80].

### 3.3.5. Tip V Faz Davranışı

Bu faz karışımları Şekil-3.14.'de görüldüğü gibi iki ayrı kritik eğriye sahiptir ve dik sıvı-sıvı kritik eğrisi olmaksızın Tip IV karışımlara karşılık gelir. Tip V karışımlarına ait olduğu bilinen karışımlarda ise katı fazın meydana gelişi ile belirgin sıvı-sıvı kritik eğrisi gizlenebilir. Tip V faz davranışlarına örnek verecek olursak büyük boyut farkına sahip n-alkanların karışımları olur. Sistem metan+n-pentan halen Tip I faz davranışı sergilerken Tip V davranışı ise sistem metan+ n-hekzan [55] içinde orataya çıkar[55]. Hafif bileşen olarak etanla birlikte n-oktadekan kısmi sıvı halde karışabilirlik sergileyen ilk kısımdır [56]. Bu davranış ile propan ikinci bileşen  $n-C_{30}$  olduğunda oluşur [57]. Tip V davranışı gösteren bir karışıma iyi çalışılmış bir örnek verecek olursak bu daha önce bahsedilen metan+n-heksan türüdür [55]. DKUN 'nin altındaki sıcaklıklarda (182.46 K, [81, 82]) metan ve n-heksan sıvı halde tamamen karışabilir ve bu sistemde karışmazlık bulunmuştur.

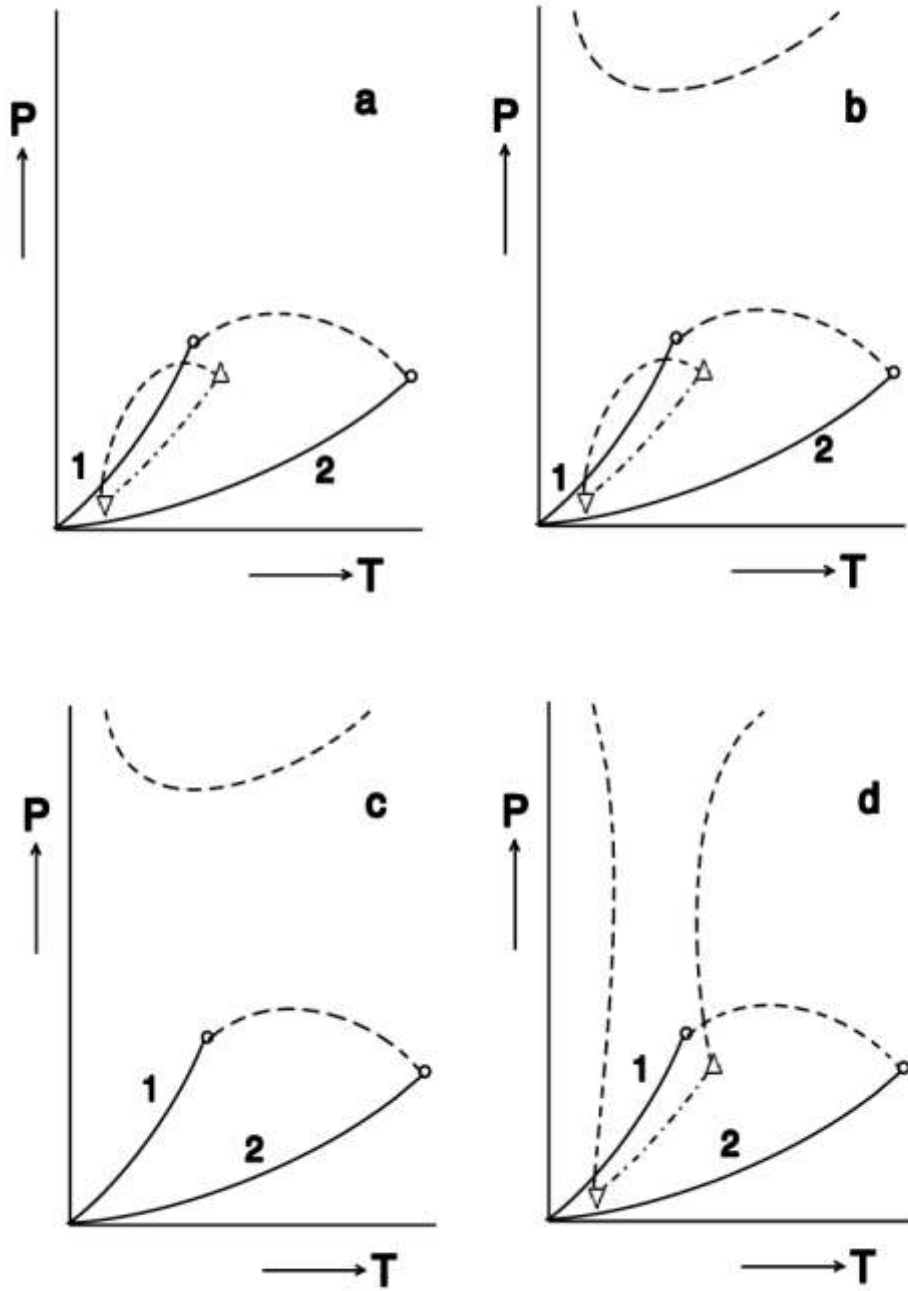


Şekil 3.14. Tip V faz davranışı [58].

### 3.3.6. Tip VI Faz Davranışı

Tip VI faz davranışını ifade eden ikili karışımların, saf bileşenlerin kritik noktaları arasında devamlı bir buhar-sıvı kritik eğrisine sahiptirler. Bu faz davranışına ek olarak Tip VI karışımları ise üç fazlı hat  $S_1S_2G$  'nin DKUN'sinde başlayan ve aynı üç fazlı hat üzerinde bir YKUN'da son bulan bir kapalı sıvı-sıvı kritik eğrisine sahiptir. Sıvı-sıvı kritik eğrisi,  $P-T$  projeksiyonunda her iki uç noktasının da altına uzatılabilir. Kritik eğrisinin ise yarı kararlı parçalarından her biri yerel bir kararsız ile başlayan noktada sona erer. Bu iki noktada üç fazlı hat  $S_1S_2G$  'ye hemen hemen paralel olan kararsız bir kritik eğri ile bağlıdır. Sıvı-sıvı kritik eğrisinin dengeli, yarı kararlı ve kararsız kısımları ile birlikte kapalı bir kritik eğri meydana getirir. Bu faz davranışı şematik olarak Şekil-3.15.'deki diyagramda gösterilmektedir. Bu diyagramda sıvı-sıvı kritik eğrisindeki maksimuma aşırı kritik nokta, “hiperkritik nokta” ismi verilir. Hidrojen bağlanması gibi kuvvetli molekül-içi bağların oluşabileceği karışımlarda Tip VI faz davranışı bulunur. Bu faz davranışının bir örneği ise  $H_2O$ +2-butoksietanol sisteminde bulunabilir [83]. Schneider [83] bu faz davranışı üzerine detaylı bir incelemede bulunmuştur.

Düşük basınçlı sıvı-sıvı karışmazlığı ile birlikte Şekil-3.15.'deki **b** diyagramındaki gibi, daha yüksek basınçlarda oldukça farklı bir sıvı-sıvı kritik eğrisi meydana gelebilir. Böyle bir faz davranışı ağır su+2-metilpiridin ikili sisteminde meydana gelir [83]. Diyagram **c**'de gösterilen yüksek basınçla karışmayan bölge ile Tip I faz davranışındaki benzerliğine dikkat edelim. Yüksek basınçlı kritik eğri eğer düşük basınçlı kritik eğriye müdahale ederse,  $P-T-x$  uzayında bir 'karışmazlık tüpü' görünür. Bu tip bir faz davranışına örnek verecek olursak bu su+3-metilpiridin ikili karışımıdır ve Şekil-3.15.'daki **d** diyagramındaki faz davranışı gibi olacaktır [69].



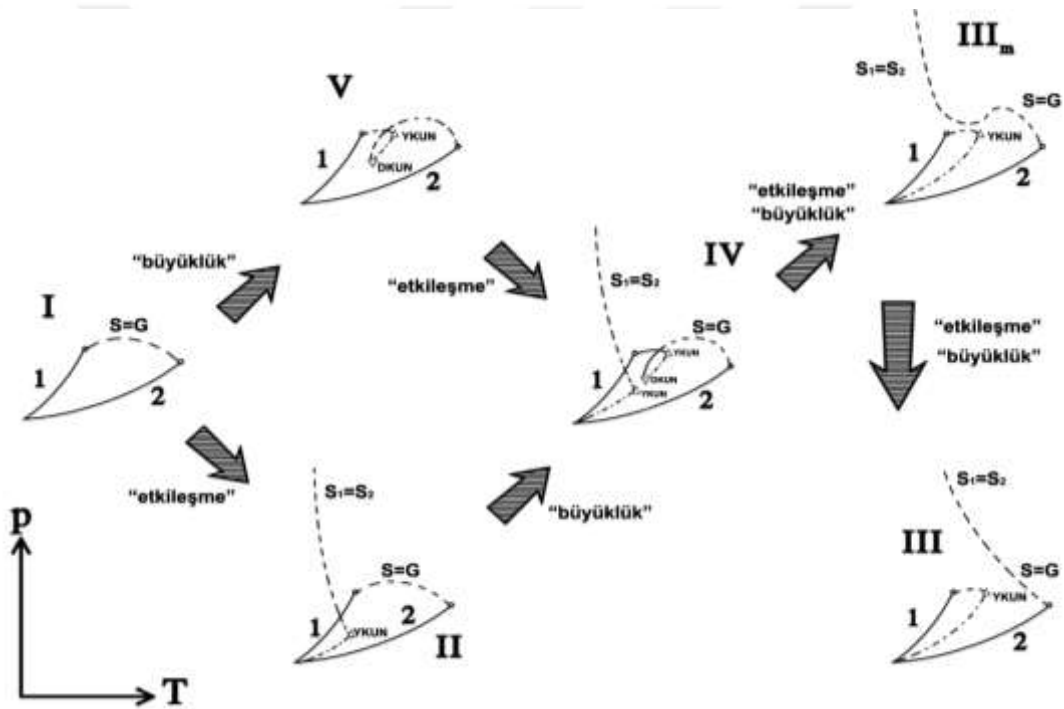
Şekil 3.15. Tip VI faz davranışının dört olasılığı. Diyagram c, Tip I faz davranışının özel bir formu olarak da görülebilir [58].

Bölüm 3'te ele alınan ve bahsedilen çeşitli faz davranış türleri deneysel olarak belirlenmiş faz diyagramlarını kapsamamaktadır. Öyleki nitel olarak farklı faz davranış tiplerinin bir çoğu tartışılmıştır. van Konynenburg [50], van der Waals denklemi ile sistematik bir şekilde hesaplanabilen bir çok çeşitli faz dengesini değerlendirmiştir.

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

Kesim 3.3.'te ikili sistemlerde hangi tür akışkan faz davranışlarının oluşabileceği tartışılmıştır. Bu bölümün temel amacı ise sürekli dönüşümlerin bu tip faz davranışları arasında nasıl gerçekleşebileceğini göstermektir. Dolayısıyla bu kısımda farklı faz davranış türleri arasındaki geçiş durumlarının çeşitli tiplerini tartışıp ele alacağız.

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



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

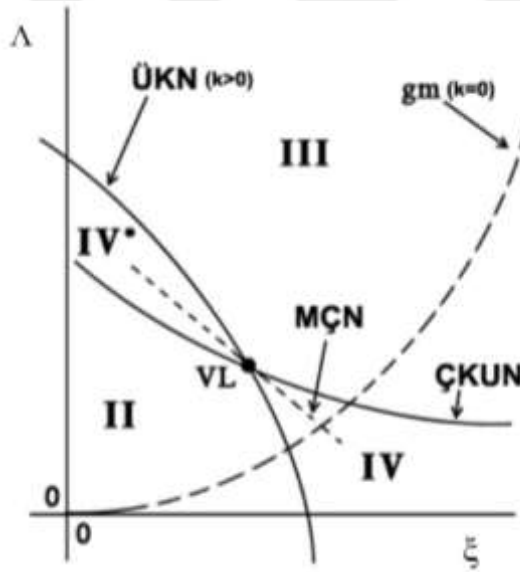
Uygulamalarda sadece faz davranışı değişikliğine sebep olan bir boyut veya etkileşim etkisi değil de her iki etkinin bir kombinasyonu vardır. Bu sebepten dolayı faz davranışında belirli bir geçişe neden olan hakim etken faktör Şekil-3.16.'da ki çift tırnak içerisinde belirtilmiştir.

van Konynenburg [50] farklı faz davranışlarının bir haritada nasıl bulunabileceğini, bu haritalamanın amacının ise ikili akışkan faz davranışlarının tartışılmasını kolaylaştırmak için olduğu fikrini detaylı bir şekilde araştıran ilk araştırmacıydı. van Konynenburg bu

haritayı "master diyagram" olarak adlandırdı ve daha sonra da bu terim "global faz diyagramı" olarak tanıtılmıştır [4]. van Konynenburg ve Scott [2, 50, 1] 'e benzer bir şekilde, dört boyutsuz parametreler oranını tanımlıyoruz. Serbestlik derecelerinin böyle bir biçimde azaltılması da faz diyagramı hesaplamalarını yapmamızı sağlayacaktır. van Konynenburg [50]'un enerji parametreleri uzayında kullandığı parametrelerin bu tezde kullanılanlar türü

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

şeklinde olacaktır. Global faz diyagramları, dört boyutsuz orandan herhangi birini kullanarak bulunabilir. van Konynenburg ve Scott [2, 50, 1] yatay eksen için  $\xi$ , dikey eksenler için de  $\Lambda$  kullandılar. van Konynenburg ve Scott master diyagramı pozitif  $\Lambda$  ve  $\xi$  için aşağıdaki Şekil-3.17. deki gibidir.



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

Bir faz geçiş mekanizmasının yer aldığı van Laar noktasının (şekilde VL noktası) çevresindeki global faz diyagramı yularındaki Şekil-3.17.'de gösterilmiştir. Üçlü kritik nokta eğrisini ÜKN temsil eder; matematiksel çift nokta eğrisini MÇN (birinci tür); çift kritik son nokta eğrisini ÇKUN ve VL, van Laar noktasını temsil eder. Şekilde görülen kesikli eğride belirtilen "gm" ise geometrik ortalama durumu ifade eder. Tip IV\*

bölgesi gerçek global faz diyagramlarında oldukça dar bir alana sahip olduğunu da belirtmeliyiz.

Bizim bu bölümdeki temel amacımız global faz diyagramından faz geçiş hallerini tartışmak olacaktır. Bir geçiş halinin termodinamik bütün şartları biliniyorsa bu koşulları sağlayan, göz önüne alınan durum denkleminde yararlanarak ifadeler çıkarabiliriz. Sonrasında ise global faz diyagramında, faz davranışlarının çeşitli türleri arasındaki sınırları temsil eden eğrileri hesaplayabiliriz. Bundan sonraki alt bölümlerde ise geçiş halleri özetlenecek ve olabildiğince deneysel olarak belirlenmiş örneklerle gösterilip ifade edilecektir.

### 3.4.1. Üçlü Kritik Nokta

Global faz diyagramında üçlü kritik eğriler önemli bir yere sahip olduğundan bu çoklu kritik noktayı daha fazla inceleyip dikkate alacağız. Bir kritik nokta, iki eşzamanlı fazın özdeşleştiği termodinamik bir durumdan ibarettir. Aynı şekilde üçlü kritik nokta (ÜKN) ise üç fazın eş zamanlı olarak benzer hale geldiği termodinamik durumlardır. Bu durum dört ve beş fazın sırasıyla benzer olduğu tetrakritik ve beşli nokta gibi daha yüksek seviyedeki kritik noktalara da genişletilebilir. Mertebesi yüksek kritik olguların meydana gelmesi için gerekli bir sistemdeki minimum bileşen sayısı üzerindeki kısıtlamalar faz kuralı analizinden elde edilebilir [84].

Üç bileşenli sistemlerde deneysel olarak üçlü kritik noktalar belirlenmiştir. Üçlü sistemlerde üçlü kritik nokta, sıfır derece serbestlik dereceli bir termodinamik durumdur; sadece tek bir basınç, sıcaklık ve bileşimde ( $P$ ,  $T$  ve  $x$ ) bulunur. İkili bir karışımda ise bir üçlü kritik noktaya sahip olma olasılığının düşük olduğunu göstermektedir. Böylece Gibbs faz kuralı, ikili bir karışımda bileşenlerin özelliklerinin, örneğin moleküler boyut, esneklik ve aynı olmayan moleküller arasındaki etkileşim değişken olarak görülemez varsayımına dayanır. Elbette ki deneysel olarak ikili karışım içinde bir üçlü kritik nokta belirlemeye çalışırsak bu doğru olur. Bir durum denklemi de var olan bileşenlerin sabit özellikleriyle değil, aynı moleküllerin arasındaki gerçek etkileşimlerle sınırlı değildir. İkili bir karışımdaki saf bileşenlerden birinin parametrelerinden ya da ikili bir karışımdaki aynı olmayan moleküllerin arasındaki etkileşimler değişken olarak görülürse fazlardan bir serbestlik derecesi elde etmiş oluruz.

Bu elde edilen ekstra serbestlik derecesi ise bir ikili sistemde herhangi bir zorluk çekmeden bir üçlü kritik noktayı hesaplamamızı sağlar.

ÜKN için sistemin serbest enerjisinin türevinin alınması ile,

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

olacak şekilde mol-kesirleri ve enerji parametrelerinin bir fonksiyonu olarak sıcaklık ( $T$ ) elde edilebilir. Sonraki türev ise

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

Formunda olacak şekilde kritik çizgiyi verecektir. Bu durumdan üçlü kritik noktanın bulunmasını iki şartla sağlayabiliriz. İlki, kritik çizginin

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

denklemini yarı kararlılığın kararsızlığa dönüştüğü bir noktaya sahip olma şartıdır [9, 10, 8,11]. İkinci ise

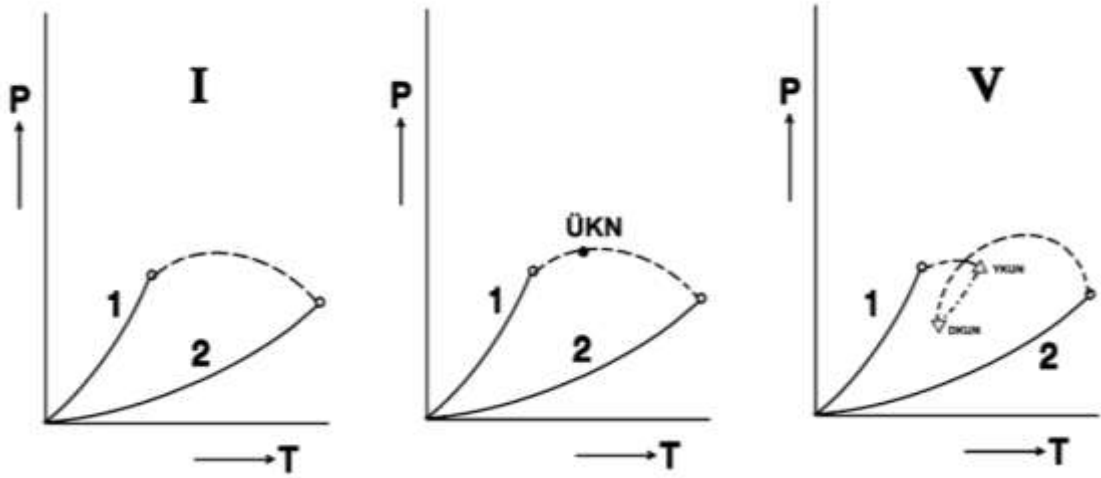
$$\frac{\partial \Sigma}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \Sigma}{\partial x_2} \alpha_1 = 0 \quad (3.10)$$

şeklinde yarı kararlı ve kararsız kritik eğrisinin birleşme koşuludur. Denklem (3.9) ile (3.10)' da verilen  $\alpha_1$  ve  $\alpha_2$  parametreleri

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

şeklinde ifade edilir.

ÜKN'da Tip I ve Tip V faz davranışları arasındaki geçiş durumları aşağıdaki diyagram Şekil-3.18.'de gösterilmiştir.



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

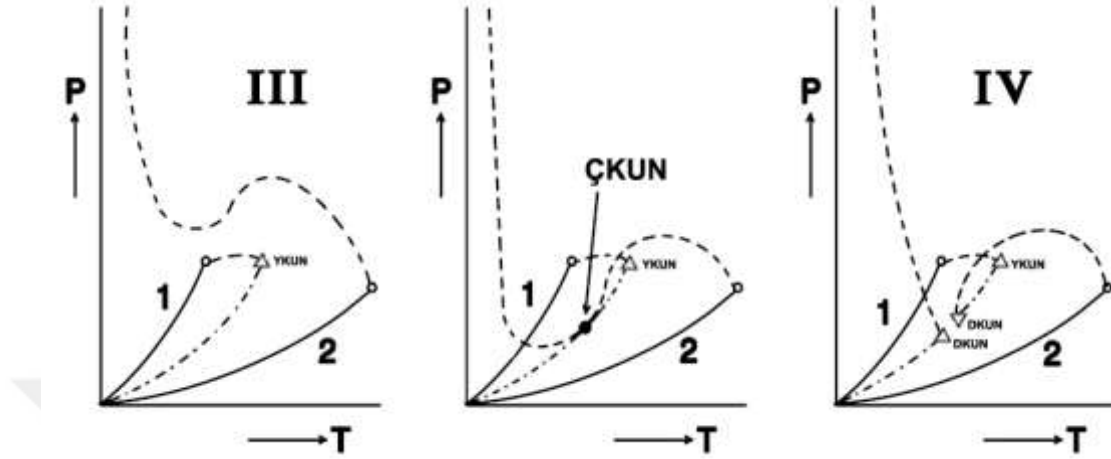
Buhar basıncı eğrilerini Şekil-3.18.'de, 1 ve 2 ile işaretlenen düz eğriler göstermektedir. Saf bileşen kritik noktalarını açık daireler, küçük üçgenler ise kritik son noktaları (DKUN, YKUN) temsil eder. Kritik bir son noktanın, bir üç faz çizgisinin bir kritik çizgi ile birleştiği ya da ayrıştığı bir nokta olduğunu bilmenizi isteriz. Yukarıdaki Şekil-3.18. de görülen kesikli eğriler; kritik eğrileri, kesikli noktalı eğrileri;  $S_1S_2G$  üç fazlı çizgiyi ifade eder, ÜKN ise düz ve kapalı bir daire şeklinde gösterilir.

### 3.4.2. Çift Kritik Uç Nokta

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

$P-T$  diyagramında çizilen Şekil-3.19.'da 1 ve 2 ile gösterilen düz eğriler buhar basıncı eğrilerini ifade etmektedir. Diyagramlardaki açık daireler saf bileşen kritik noktalarını, küçük üçgenler de kritik son noktaları ifade eder kesikli eğriler ise kritik eğrileri temsil eder. Kesikli noktalı eğriler  $S_1S_2G$  üç fazlı çizgileri temsil eder ve üçlü kritik nokta ise kapalı bir daire şeklinde gösterilir. Tip III faz diyagramının  $P-T$  projeksiyonundaki buhar-sıvı kritik eğrisinin üç fazlı çizgi  $S_1S_2G$  'ye değdiği nokta Şekil-3.19.'da görülen çift kritik son noktadır. Üç faz çizgisinin altında bileşen 2'nin kritik noktasından çıkan

buhar-sıvı kritik eğrisindeki minimum basınç bulunuyorsa Şekil-3.19.'da en sağda bulunan diyagramda olduğu gibi üç faz çizgisi kesilir.



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

Üç fazlı hattın düşük sıcaklıklarında YKUN (yüksek kritik uç nokta) bulunurken, üç fazlı hattın yüksek sıcaklıklarında DKUN (düşük kritik uç nokta) bulunur. Bu durum da Tip IV faz davranışına sebep olur. Bir ÇKUN'a Tip IV faz davranışından yaklaşırsak, ÇKUN; bir yüksek kritik uç nokta ve iki değişik üç fazlı hattın bir düşük kritik uç noktanın birleştiğinde meydana gelir.

Çift kritik uç nokta global bir geçiş halidir. Dolayısıyla kritik eğrilerin topolojisi ile ilgili olarak bir çift kritik uç nokta gösteren sistemin  $P-T$  düzleminde garip olan hiçbir şey olmaz. Çift kritik uç noktası kritik eğrisinde, kritik bir fazın ( $S_1 = S_2$ ) bir buhar fazıyla bir arada bulunduğu bileşen 2'nin kritik noktasından çıkan noktadır. Üçlü kritik nokta gibi, çift kritik uç nokta da yalnızca yarı ikili karışımlarda deneysel olarak elde edilebilir. Brunner [85] çift kritik uç noktayı "kritik olmayan" bir nokta olarak söylemekle birlikte n-alkanlar (1)+amonyak (2) karışımlarının Brunner [85] tarafından yapılan deneysel bir araştırma çift kritik uç noktanın varlığını göstermektedir. İkili karışım olan  $n-C_{18.5}H_{39}$  (1) +  $NH_3$  (2) 'de, kritik eğrisinin  $P-T$  düzlemi,  $S_1S_2G$  üç fazlı çizginin sadece 0,05 MPa üzerinde uzanır ve neredeyse buna paraleldir. Sözde bileşen olan  $n-C_{18.5}H_{39}$ , n-oktadekan ve n-nonadekandan meydana gelir.

Bir ÇKUN'u ifade eden matematik denklemlerinin türetilmesi basit termodinamik bağıntılardan yapılabilir. Şartlardan bir tanesi de tanjant eğimi koşuludur. Kritik eğrisinin eğiminin de ÇKUN'da ki  $S_1S_2G$  üç fazlı çizginin eğimine eşit olduğu gerçeğinden yola çıkılır.  $P-T$  düzlemindeki üç fazlı çizginin eğimi Denklem (3.8)'in

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

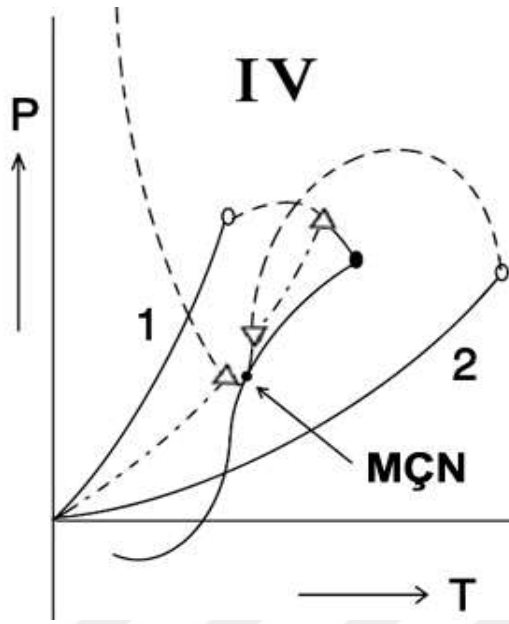
$$\frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \quad (3.11.b)$$

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

### 3.4.3. Matematiksel Çifte Nokta

Matematiksel çift nokta (MÇN) iki faz davranışı arasındaki üçüncü bir geçiş durumunda meydana gelir. Yani ikili bir karışımın  $P$ ,  $T$ ,  $x$  uzayında iki kritik eğri kesişirse matematiksel çift nokta oluşur [10]. İki tür kararlı ve kararsız olan MÇN'nin var olduğu bu bölümde kanıtlanacaktır. Global faz diyagramında, matematiksel çift noktalar iki farklı faz davranışı arasında bir sınır oluşturabilirler.

Öcelikle kararsız olan bir matematiksel çift noktayı düşünerek başlayacağız. MÇN'yi veren ikili bir karışımın örneği Şekil-3.20.'de gösterilmiştir. Gösterilen bu şekilde,  $P-T$  düzleminin iki tipteki faz davranışı arasında bir geçiş durumu oluşturmadığı anlatılmaktadır. Yani şekilde Tip IV faz davranışı gösterilmektedir. Şekil-3.20.'de, 1 ve 2 ile işaretlenen düz eğriler buhar basıncı eğrilerine karşılık gelir. Bu şekildeki açık daireler ise saf bileşen kritik noktalarını ve kritik son noktaları temsil etmektedir. Noktalı eğrilerde kritik eğrilerin kararlı kısımlarını temsil eder. Kesik çizgili eğriler,  $S_1S_2G$  üç fazlı çizgileri gösterir. Kararsız ve yarı-kararlı kritik eğriler, düz çizgi ile gösterilir. Matematiksel uç nokta ise kapalı bir daire olarak gösterilmektedir.



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

Denklem (3.8) ile verilen kritik çizgi

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

İle gösterilmişti, kararsız kısmın yarı-kararlı ve kararlı kısma dönüştüğü kritik eğrideki noktaları ifade eden eşitlik ise

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

idi. Buradan matematiksel çift nokta;

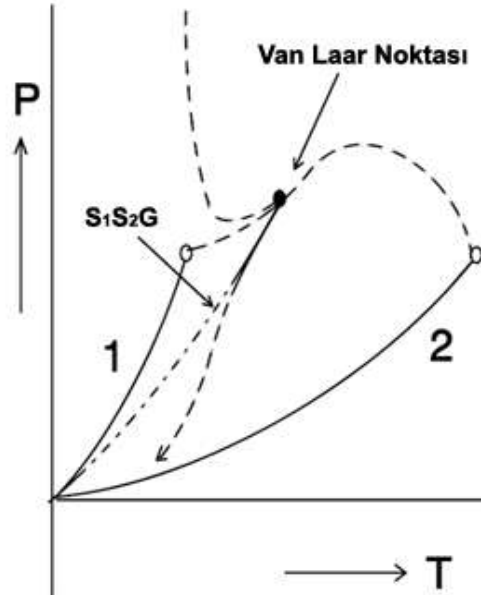
$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 ; \quad \frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \quad (3.12)$$

ve

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

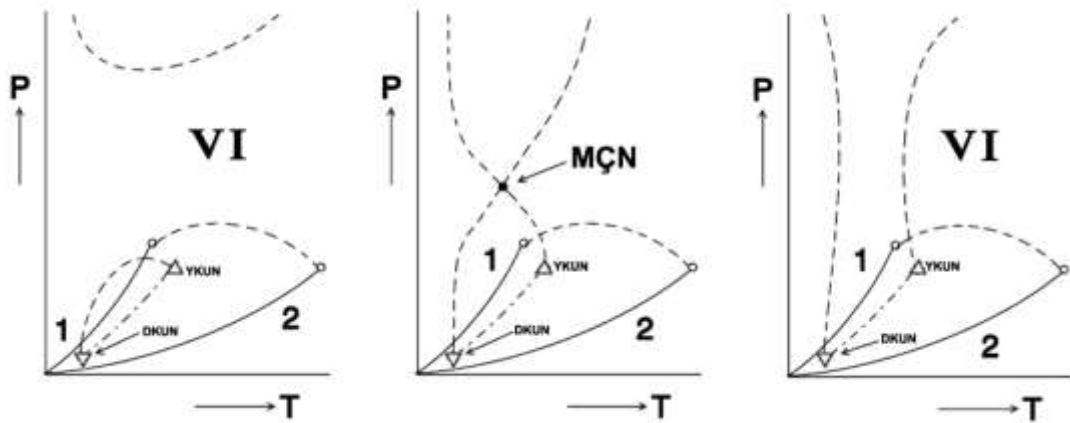
denklemlerini sağlanmasıyla elde edilir.

Eğer birinci tür bir matematiksel çift noktada serbest enerjisinin beşinci türevi sıfıra eşitse, MÇN üçlü bir yapıdır ve meydana gelecek olan üçlü kritik matematiksel çift noktaya ise "van Laar noktası" [8, 11] denir. van Laar noktası, Meijer tarafından isimlendirilmiştir ve MÇN eğrisinin kararlı olduğu tek noktadır.



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

Şekil-3.21'de  $P-T$  diyagramındaki van Laar noktalı bir ikili sistemin kritik eğrisi gösterilmektedir. Bu noktada iki kritik eğri ve üç fazlı hattan oluşan dört dallanma aynı olur fakat dört koldan biri kararsızdır. Şekil-3.21.'deki siyah nokta van Laar noktası ile temsil edilmektedir. Kritik eğrilerin hepsi bu şekillerde kesikli çizgilerle temsil edilmektedir.



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

Birçok sistemde ikinci tür matematik çift noktalar deneysel olarak belirlenmiştir. Deneme amaçlı olarak Schneider [86] tarafından ikinci tür MÇN'ler hakkında detaylı bir genel bakışa yer vermişse de matematiksel çift nokta terimini kullanmamıştır. İkinci bir tip MÇN'nin şematik çizimi Şekil-3.22. diyagramlarında gösterilmiştir.



## BÖLÜM 4

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

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

Guggenheim tarafından iki bileşenli olan örgü-gaz modeli bu sistemlerin kritik davranışlarını araştırmak için geliştirilmiştir [87]. Bu örgü-gaz modeline göre her bir parçacık, birer örgü noktasını işgal ediyordur. Meydana gelen karışımın serbestlik enerjisinde herhangi bir artış olduğunda homojen karışım iki faza ayrılmaktadır. Bu iki fazın da molekül yoğunlukları denk kabul edilmektedir ve bu bize modelin bir dezavantajı olduğunu gösterir. Gaz-sıvı dengeleri için bu durumda bu denklem kullanılamayacaktır. Tek bileşenli sistemlerdeki örgü-gaz modeli, farklı yoğunluklarda birlikte bulunan iki fazı vermektedir. İki bileşenli örgü-gaz modeli, tek bileşenli örgü-gaz modeliyle iki bileşenli bir sistem için Guggenheim'in örgü teorisini birleştirmektedir. Bahsedilen bu olay ise üçlü bir sistem için kurallı çözümler teorisidir. Tam olarak anlatacak olursak bileşenlerden birinin moleküllerinin ne aynı tür ne de farklı tür moleküllerle etkileşmemesidir [88].

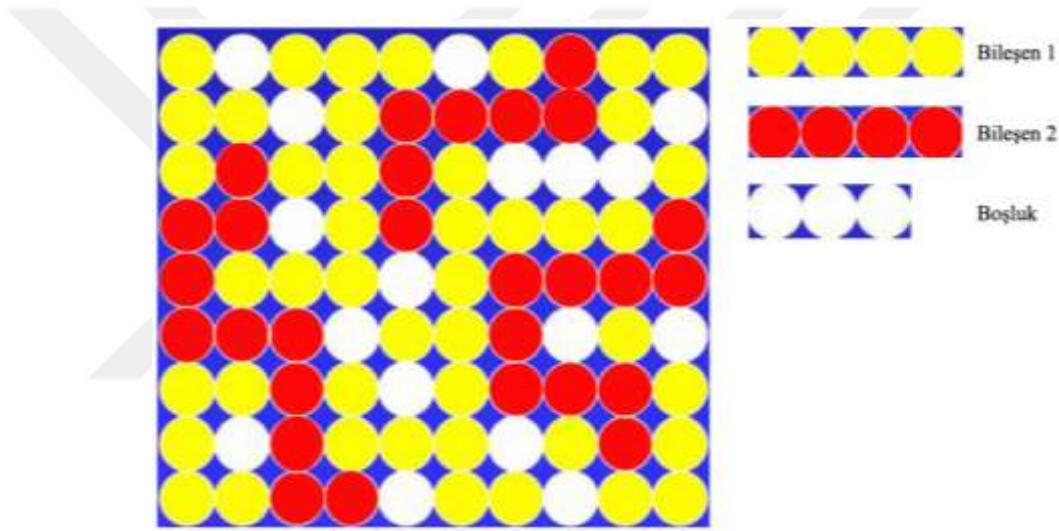
Şekil-4.1. deki iki boyutlu örgü-gaz sisteminde  $N_1$  molekül bileşen 1,  $N_2$  molekül bileşen 2, ve  $N_0$  tane boşluk bulunur. Yani  $N_0$  ne bileşen 1 ne de bileşen 2 moleküllerince işgal edilmiş ve toplam örgü sayısı da  $N$  olacaktır. Bu durumda toplam örgü sayısı  $N = N_1 + N_2 + N_0$  'dır.

Moleküller arasında bulunan molekül çifti için etkileşme enerjisi, moleküle (uzak olan koşullar ihmal edildiği takdirde) en yakın komşu sayısına bağlıdır. Bu durumda bileşen

1'in bir molekül çifti için etkileşme enerjisi  $-\frac{2w_1}{z}$  oranı ile verilir. Buradaki  $z$  en yakın komşu sayıdır. Saf bileşen 1'in konfigürasyonel enerjisi  $-Nw_1$  olacaktır. Bileşen 2 için enerji de aynı şekilde  $-N_2w_2$  olur. Aynı olmayan iki molekül arasındaki etkileşme enerjisi ise

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

şeklinde ifade edilir. Denklemden görülen  $w_0$ , değişim enerjisidir.  $N_1$ 'in bir molekülünün ile  $N_2$ 'nin bir molekülünün değişimi için gerekli enerji de  $2w_0$  olacaktır.



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

Toplam  $N$  örgü noktalı bir sistemin konfigürasyonel (şekillenim) enerjisi, sıfırcı yaklaşım kullanılarak ifade edilebilir. Sıfırcı yaklaşım ise boşluklar ile moleküllerin örgüdeki konfigürasyonudur ve konfigürasyonel enerjisinden bağımsızdır. Bu durumda konfigürasyonel serbest enerji denklemini yazacak olursak [88];

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

dir. Örgü noktası başına konfigürasyonel serbest enerjiyi yazacak olursak;

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

olacaktır [88]. Denklemden yer alan  $T$  sıcaklık;  $x_1 = N_1 / N$ ,  $x_2 = N_2 / N$ , ve  $x_0 = N_0 / N$  olmak üzere konsantrasyonlardır. Denge halinde bulunan iki faz için beklenen, bileşenlerin kimyasal potansiyellerinin ve basınçlarının her iki faz için de aynı olmasıdır.

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

Denklemleri ile tanımlanan kimyasal potansiyeli  $f$  cinsinden yazacak olursak,

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

ve

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

olarak tanımlanır. Basınç ise her iki denklem birleştirilirse,

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

şeklinde yazılır [34, 45, 46]. Burada ki  $V_0$ , örgü noktası başına düşen hacimi ifade eder.

#### 4.2. van der Waals Denklemi

van der Waals denklemi, ikili karışımları oluşturan bileşenlerden bileşen 1'in  $N_1$  molekülüne, bileşen 2'nin ise  $N_2$  molekülüne sahip olduğu durumda ifade edilecek olursa,

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

denklemleri ile olur ve Helmholtz serbest enerjisiyle tanımlanır. Denklemden bulunan  $T$  sıcaklığı,  $V$  hacimi,  $R$  ise gaz sabitini verir. Buradan,

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

olur. Denklem (4.7)'de ki  $f_1$  ve  $f_2$  ise faz dengelerinde etkisi olmayan fonksiyonlardır [5]. Bu denklemin de  $V$ 'ye göre türevi alınır ise,

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

Bulunur. Buradan da van der Waals durum denklemi elde edilmiş olur. Denklem (4.8)'de bulunan  $a$  ve  $b$  mol-kesirlerine bağlıdır.  $b$ 'nin sabit olduğu ve  $a$ 'nın da

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

formunda quadratik bir yapıya sahip olduğu kabul edilir.

Üç durumlu sistemlerde için (4.7) denklemini yazacak olursak,

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

şeklinde olur [5]. Burada,

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

boyutsuz yoğunluk ölçümleridir. Boyutsuz serbest enerjisi ise  $\bar{G}$  ile temsil edilir. Bu durumdan yeni bir serbest enerji [5] elde edecek olursak,

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

olacaktır. Buradaki,

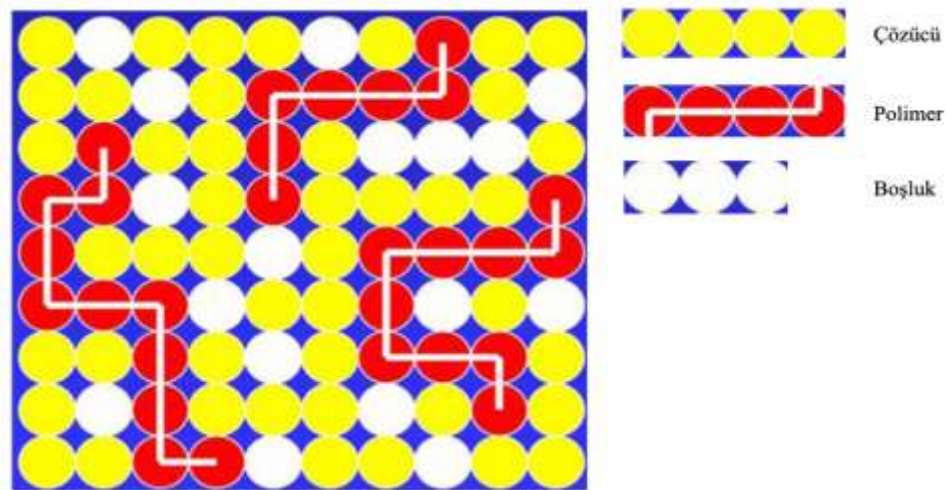
$$x = \gamma_1, \quad y = \gamma_2, \quad z = 1 - \gamma_1 - \gamma_2 = 1 - x - y$$

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

ile tanımlanır.  $\sigma=0$  olursa  $P_\sigma$  ifadesi  $\bar{G}$  Gibbs potansiyeli ile özdeşleştirilir denir. Eğer  $\sigma=1$  olduğundaysa van der Waals modeli ile üç bileşenli model arasındaki fark  $b$  'nin sabit,  $a$  'nın ise denklem (4.9) da olduğu gibidir. Ayrıca denklem (4.11) serbest enerjisine  $-\ln z$  ek terimidir.

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

Flory-Huggins teorisi polimer çözeltilerin faz davranışlarını incelemek için geliştirilen bir modeldir [89]. Bu modeli Şekil-4.2.'de olduğu gibi karışımı oluşturan moleküllerin bir kristalin örgü noktalarını doldurdukları görülmektedir. Temsil ettiği sistem ise üç durumlu bir sistemdir. Kristalin örgü noktaları, bileşen 1 ve bileşen 2 molekülleriyle doldurulmuştur. Fakat çözünen ve çözücü molekülleri tarafından işgal edilmemiş yerler de vardır. Bu durum ise ikili polimer çözeltiler için Flory-Huggins Tompa modelini Flory-Huggins modelinden ayırır. Bütün bunlardan da anlaşılacağı üzere Tompa, örgü gaz modelini ve polimer(çözünen) çözeltiler için Flory-Huggins Modelini birleştirmiştir [90, 91].



Şekil 4.2. Flory-Huggins Tompa modelinin şematik gösterimi.

Yukarıdaki Şekil-4.2.'de görüldüğü gibi serbest enerjiyi, örgü noktalarını işgal etme durumlarına göre moleküler alan yaklaşımından ifade edebiliriz. Yerleştirmeyi örgü-gaz modelindeki gibi yapacak olursak, çözücü molekülleri tarafından işgal edilen yerlerin sayısı  $n_1$ , polimer molekülleri tarafından işgal edilen yerlerinin sayısı da  $n_2$  olduğu varsayalım. Her bir polimer molekülü  $r$  halkadan oluşur ve zincir molekülü tarafından işgal edilen alanların sayısı da  $rn_2$  olur.  $n_0$  'a bakacak olursakta bu ne çözücü ne de

çözünen moleküllerince işgal edilmiştir yani bunlar boşluklardır. Böyle bir durumda toplam örgü noktası sayısı da  $L = n_1 + rn_2 + n_0$  olacaktır. Bu durumda polimer moleküllerinin yoğunluğu  $x_2 = rn_2 / L$ , çözücü yoğunluğu da  $x_1 = n_1 / L$  olmak üzere sistemin serbest enerjisi,

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

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

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

denklemleri ile verilir. Sistemin  $S$  entropisi ise,

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

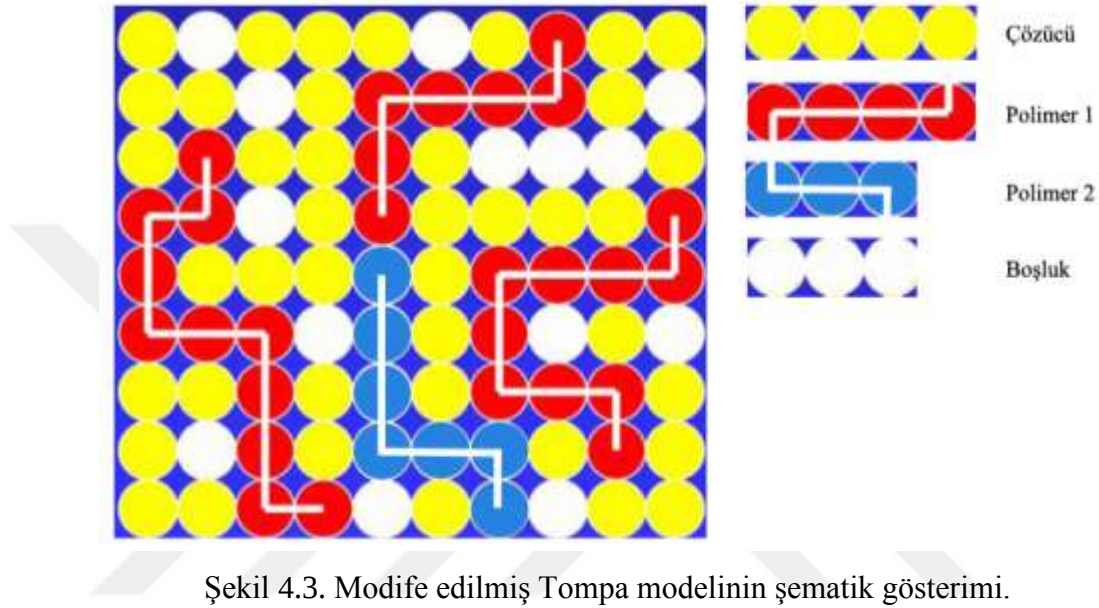
olur [10]. Buradaki  $r$ ; polimer zincirindeki halka sayısı ya da zincir uzunluğudur.

#### 4.4. Modife Edilmiş Tompa Modeli

Gençaslan [34, 93] ve arkadaşları, polimer karışım sistemlerinin kritik faz davranışlarını incelemek için Schouten ve arkadaşlarının örgü-gaz modeli ile, Flory-Huggins teorisini birleştirmişler ve yeni oluşturulan modele de modife edilmiş Tompa modeli ismini vermişlerdir.

Şekil-4.3.'de görülen modife edilmiş Tompa modelinde, karışımı oluşturan moleküllerin bir kristalin örgü noktalarına yerleşmiş oldukları düşünüldüğünde, örgü noktalarının işgal edilme ihtimali üç durumla mümkündür. İlki çözücü moleküllerince işgal edilme olasılığı ya da örgüde boşlukların bulunma olasılığıdır. İkincisi ise Tip I moleküllerince işgal edilme olasılığıdır. Üçüncüsü ise Tip II moleküllerince işgal edilme olasılığıdır. Moleküler alan yaklaşımında, modife edilmiş Tompa modeli üç durumlu ikili gaz-sıvı sistemini tanımlamış olur. Moleküllerin zincir uzunlukları,  $r_1$  zincir uzunluğu faktörüyle birinci tip,  $r_2$  zincir uzunluğu faktörüyle ikinci tip ile belirtilir ve bu da Flory- Huggins

Tompa modeline benzerdir. Ancak bu yeni modelde farklı olarak, bir yerine iki farklı tipte polimer molekülü vardır. Bu durum ortak bir çözücünde bulunan ve iki polimerden oluşan üçlü bir karışım sistemine de uygulanabilir. Örgü noktalarında boşlukların bulunması ve yoğunluğunun yerine çözücü yoğunluğunun dikkate alınması gerektiği görülmektedir [93].



Bu modelin serbest enerji ifadesi Flory-Huggins Tompa modeline benzerdir. Modife edilmiş tompa modelinde de moleküler alan yaklaşımı kullanarak denklem (4.12) ve (4.13) kullanılırken,  $r_1 n_1$  ; polimer 1 moleküllerince işgal edilen,  $r_2 n_2$  ; polimer 2 moleküllerince işgal edilen ve  $n_0$  ise çözücü moleküllerince işgal edilen örgü nokta sayısı olup Flory-Huggins Tompa modelindeki gibi toplam örgü nokta sayısı ise  $L = r_1 n_1 + r_2 n_2 + n_0$  olacaktır. Bu durumda bileşenlerin yoğunluğu da  $x_1 = r_1 n_1 / L$  ;  $x_2 = r_2 n_2 / L$  polimer1 ve polimer2 moleküllerinin konsantrasyonudur. Normalizasyon şartından  $x_1 + x_2 + x_0 = 1$  olur. Denklem (4.14)'de verilen S entropisi de,

$$S = -\left(\frac{x_1}{r_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{r_2} \ln x_2 + x_0 \ln x_0\right) \quad (4.15)$$

şeklini alır [34, 93]. Entropi denklemindeki  $r_1$  , polimer 1'in ve  $r_2$  , polimer 2'nin zincir uzunluğudur.

#### 4.5. Modife Edilmiş van der Waals Durum Denklemi

van Laar noktası ve civarında Gençaslan ve Keskin [45], eşit olmayan moleküllerden oluşan bir ikili karışımın kritik çizgilerini incelemek ve araştırmak için modife edilmiş Tompa modelini van der Waals denklemi ile birleştirdi. Meijer [8]'in van Laar noktası adını verdiği özel nokta çift kritik son nokta eğrisinin kararlı olduğu tek yerdir ki burası üçlü kritik çizgisi ile matematiksel çift nokta eğrisinin kesiştiği tek noktadır. Gençaslan ve Keskin, geliştirdikleri bu yeni modeli kullanarak, eşit olmayan moleküllerden müteşekkil bir ikili karışımın faz davranışlarını ve kritik çizgilerini van Laar noktası ve civarı için hesaplamışlardır. Daha sonra sonuçları  $x_1 - x_2$  düzleminde [45] ve  $P-T$  düzleminde [46] göstermişlerdir. Elde ettikleri faz davranışları sonuçlarını da Scott ve van Konynenburg ikili faz diyagram sınıflandırmasına göre tartışmışlardır. Biz de bu tezde, ikili gaz-sıvı karışımların kritik faz dengeleri için master diyagramı oluşturmak için bu durum denklemini kullanacağız.

van der Waals denklemine ve modife edilmiş Tompa modelinin serbest enerjisine moleküler alan yaklaşımı içinde bakarsak, denklem (4.12) ve (4.13) aynı kalır ve ilave olarak  $S$  entropisi,  $\sigma$  parametresinin eklenmesiyle modife edilmiş van der Waals durum denklemi için entropi ifadesi,

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

haline gelir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta  $\sigma = 0$  olduğunda örgü-gaz modeli, Flory-Huggins Tompa ve modife edilmiş Tompa modeli elde edilir. Diğer bir nokta da  $\sigma = 1$  alındığında van der Waals denklemi için entropi ifadesi elde edilmiş olur. Ayrıca kullanılan  $\sigma$  parametresi de her bileşen için  $b$  van der Waals hacim parametresi temsil eder. Böylelikle, yeni model için örgü noktası başına genelleştirilmiş serbest enerji ifadesini yazacak olursak,

$$f(x_1, x_2) = \frac{F(x_1, x_2)}{L} = -(w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) + T \left( \frac{x_1}{r_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{r_2} \ln x_2 + (x_0 - \sigma) \ln x_0 \right) \quad (4.17)$$

şeklinde olur. Dikkat edilirse buradaki Denklem (4.17) serbest enerji ifadesi;

- a)  $r_1 = r_2 = 1$  ,  $\sigma = 0$  alınacak olursa iki bileşenli örgü-gaz modeli,
- b)  $r_1 = r_2 = 1$ ,  $\sigma = 1$  alınacak olursa van der Waals denklemi,
- c)  $r_1 = 1$  ,  $r_2 \neq 1$  ,  $\sigma = 0$  alınacak olursa Flory-HugginsTompamodeli,
- d)  $r_1 \neq 1$ ,  $r_2 \neq 1$ ,  $\sigma = 0$  alınacak olursa modife edilmiş Tompa modeli
- e)  $r_1 \neq 1$ ,  $r_2 \neq 1$ ,  $0 < \sigma \leq 1$  olduğunda ise Modifiye Tompa modeli ve van der Waals denkleminin birleştirilmiş hali olan modife edilmiş van der Waals durum denklemini verecektir [45, 46].

Denklem (4.13)'de verilen  $U$  enerjisine tekrardan bakacak olursak;

$$U = -\frac{1}{2}(u_1 x_1^2 + u_2 x_2^2 + u_0 x_0^2) - (x_1 + x_2)u_0 + \frac{1}{2}u_0 - \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 \quad (4.18)$$

şeklini alır ve burada  $u_1 = w_0 + w_1 - w_2$ ,  $u_2 = w_0 + w_2 - w_1$ ,  $u_0 = w_1 + w_2 - w_0 = w_{12}$  'dir. Kombine edilmiş modelin serbest enerjisini daha kullanışlı hale getirmek için denklem (4.18)'u kullanarak, geometrik ortalama koşul olarak isimlendirilen  $w_{12} = 2\sqrt{w_1 w_2}$  ile hesaplama daha kolaylaştırılır.

Son olarak,

$$-PV_0 = F - x_1 \left( \frac{\partial F}{\partial x_1} \right)_{x_2} - x_2 \left( \frac{\partial F}{\partial x_2} \right)_{x_1} \quad (4.19)$$

denkleminin kullanılmasıyla [34, 45, 46], modife edilmiş van der Waals durum denklemi,

$$PV_0 = T \left[ \frac{(x_1 + x_2)\sigma}{x_0} + (\sigma - 1) \ln x_0 + \frac{(r_2 x_1 + r_1 x_2)\sigma}{r_1 r_2} - (x_1 + x_2) \right] - (w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2) \quad (4.20)$$

olarak elde edilir.  $V_0$ 'nın van der Waals gazındaki katı küre hacmi veya örgü-gaz modelindeki bir hücrenin hacmi olduğu koşuldan bulunabilir. Denklem (4.20) durum denklemini kullanarak sıcaklık ve basınç, doğrudan  $x_1$  ve  $x_2$  mol kesirleri cinsinden türetilebilir [34, 46].

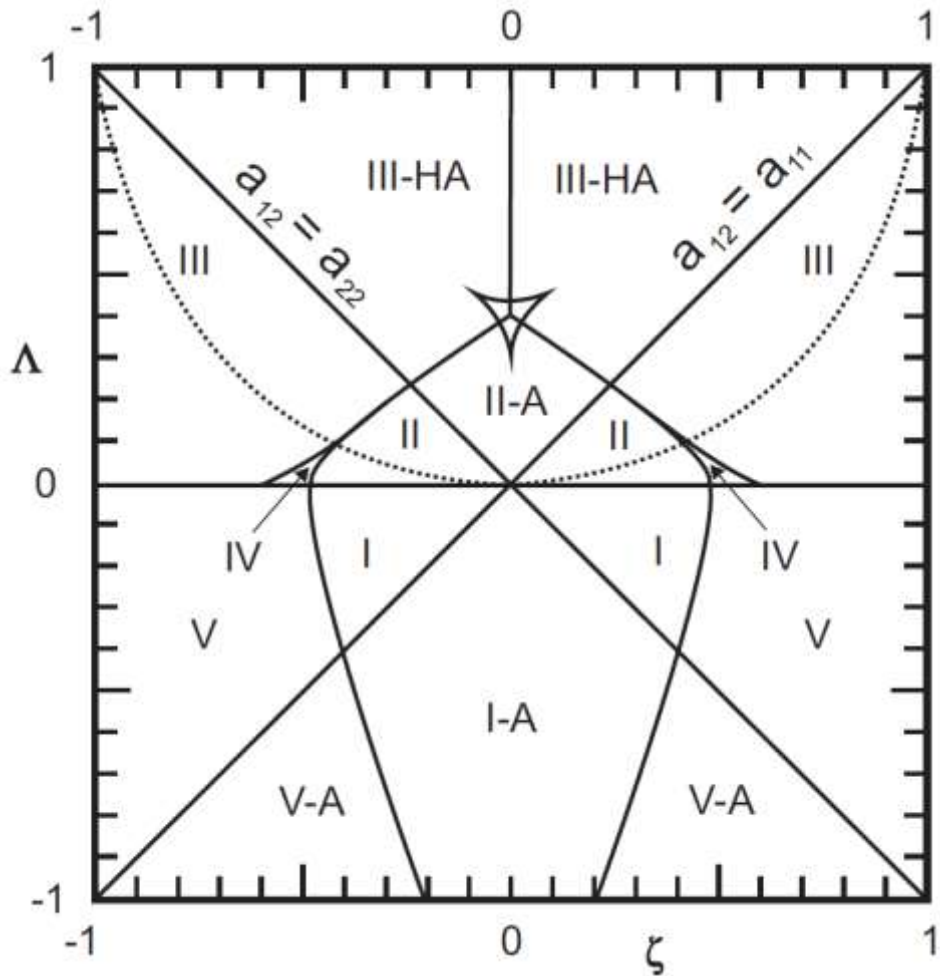
## BÖLÜM 5

### MODİFE EDİLMİŞ VAN DER WAALS DURUM DENKLEMİ KULLANILARAK İKİLİ GAZ-SIVI KARIŞIMLARIN FAZ DENGELERİ İÇİN MASTER DİYAGRAMI OLUŞTURMAK

#### 5.1. Master Diyagramı

Bir karışım sisteminin kritik faz davranışlarını anlamının en iyi yolu sistemin kritik çizgilerini elde etmektir. Kritik çizgi, karışımı oluşturan bileşenlerden birinin kritik noktasını diğerinin kritik noktasına birleştiren çizgidir. Ancak kritik noktalar her zaman birbirleri ile doğrudan bağlanmazlar ve farklı topolojide olabilirler. İşte bu farklı topolojilere ve diyagramda üçlü kritik çizginin varlığına göre karışım sistemlerinin faz diyagramları sınıflandırılmıştır. Karışımları oluşturan moleküller arasındaki etkileşme enerjilerine göre teşekkül eden bu sınıflandırma altı ana gruptan oluşur. Dolayısıyla, hesaplamalar sonucunda elde edilen faz diyagramları hangi gruba giriyorsa karışım çifti hakkında detaylı bilgi sahibi olunmuş olur. Zira tüm topolojileri, moleküller arası etkileşme enerjisi, moleküllerin büyüklük faktörleri gibi sistem parametreleri belirler. O halde, faz diyagram tiplerinin tümü (altı ana diyagram ve alt grupları), etkileşme enerjisi parametreleri uzayında tek tek işaretlenebilir. Master diyagram olarak adlandırılan bu yöntem, ilk olarak Scott ve Konynenburg [1] tarafından eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımlar için van der Waals denklemi kullanılarak yapılmıştır. Scott ve Konynenburg [1]'un bu master diyagramı Şekil-5.1'de gösterilmektedir. Farklı

bazı durum denklemleri için benzer çalışmalardan giriş kısmında detaylıca bahsedilmişti. Bu tezde ise, Gençaslan ve Keskin tarafından geliştirilen yeni bir model (modife edilmiş van der Waals Denklemleri) kullanılarak ikili gaz-sıvı karışımların farklı molekül büyüklük faktörleri için master diyagramı oluşturulacaktır. Bundan sonraki kesim olan hesaplama detayları kısmında bahsedileceği üzere, farklı büyüklük faktörleri için etkileşme enerjisi parametreleri uzayının tamamı 0,05 adımlarla taranarak, uzun ve zor-zaman alıcı hesaplamalarla mol kesirleri düzleminde elde edilen kritik faz davranışları enerji parametreleri uzayında tek tek işaretlenerek davranışlar arasındaki sınır çizgileri (border line) belirlendi. Böylece, ikili gaz-sıvı karışımların kritik faz davranışları ile ilgili deneysel ve teorik çalışanlar, enerji parametreleri uzayında oluşturduğumuz master diyagramına bakar bakmaz verilen enerji parametreleri ve büyüklük faktörleri için hangi tip faz davranışı elde edebileceklerini önceden bileceklerdir.



Şekil 5.1. Eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımlar için Scott ve Konynenburg [1] tarafından van der Waals denklemi kullanarak oluşturdukları master diyagram.



## 5.2. Hesaplama Detayları

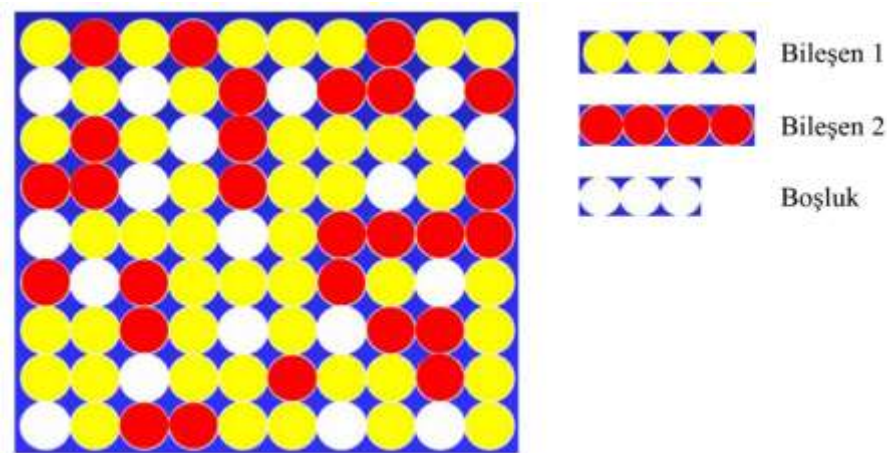
Eşit ve eşit olmayan büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımların kritik faz davranışlarının elde edilmesi ve bunların sınıflandırılması için önce sistemin serbest enerji ifadesinin yazılması gerekir. Daha sonraki adım, durum denkleminin elde edilmesi ve kritik çizgilerinin hesaplanmasıdır. Bunun için ise sistemin serbest enerjisi ve ileri mertebeden türevlerinin hesaplanması gereklidir. Analitik hesaplamalar MAPLE Computer Algebra programı (Maple 13), sayısal hesaplamalar ve grafik çizimleri ise sırayla, geliştirilen FORTRAN programı ve GNUPLOT grafik çizme programı Python altında yapıldı.

### 5.2.1. Serbest Enerji ve Durum Denklemi

Karışım sisteminin kritik çizgilerini elde etmek için, sistemin serbest enerjisinin hesaplanması gerekir. Bu enerjileri hesaplamak için de çeşitli modeller öne sürülür ki bu tezde incelemek istediğimiz molekül büyüklüklerinin eşit olması şart olmayan ikili karışımların kritik faz davranışlarını açıklamak için kullanılan modife edilmiş van der Waals denklemi için Helmholtz serbest enerjisi,

$$F(x_1, x_2) = U - TS \quad (5.1)$$

formunda olup burada  $x_1$  ve  $x_2$ , karışımı oluşturan bileşenlerin mol-kesirleri (konsantrasyonlar);  $U$ , iç enerji;  $T$ , sıcaklık ve  $S$  ise entropidir. Modife edilmiş van der Waals durum denklemini ve serbest enerjisini kısaca şu şekilde ifade edebiliriz:



Şekil 5.2. Modife edilmiş van der Waals durum denkleminin iki boyutlu örgüde şematik gösterimi.

Örgü-gaz modeli ailesinden sayılan bu modelde, karışımı oluşturan moleküller birer örgü noktasını işgal etmişler ama örgüde yine de boş kalan yerler vardır. Model, Şekil 5.2'deki haliyle, üç durumlu bir örgü gaz modeli teşkil eder. Moleküler alan yaklaşımında örgü noktalarını işgal etme ihtimaliyetleri kullanılarak serbest enerji ifadesi yazılabilir. Şöyle ki  $r_1 n_1$ , bileşen 1 (çözücü) moleküllerince işgal edilen;  $r_2 n_2$ , bileşen 2 moleküllerince işgal edilen ve  $n_0$  ise ne çözücü ne de çözünen moleküllerince işgal edilen (yani boşluklar) örgü nokta sayısı olup toplam örgü noktası sayısı ise  $L = r_1 n_1 + r_2 n_2 + n_0$  olsun. Böylece,  $x_1 = \frac{r_1 n_1}{L}$  bileşen 1 moleküllerinin konsantrasyonunu (örgü noktalarını işgal ihtimaliyetini),  $x_2 = \frac{r_2 n_2}{L}$  ise bileşen 2 moleküllerinin konsantrasyonunu gösterir. Sistemin  $U$  iç enerji,  $w_1$ ,  $w_2$ ,  $w_{12}$  sırayla bileşen 1, bileşen 2 moleküllerinin kendi aralarındaki ve bileşen 1-2 molekülleri arasındaki etkileşme enerjisi parametreleri olmak üzere,

$$U = -(w_1 x_1^2 + w_2 x_2^2 + w_{12} x_1 x_2 + \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2) \quad (5.2)$$

şeklindedir ve  $S$  entropisi ise,

$$S = -\left[\frac{x_1}{r_1} \ln x_1 + \frac{x_2}{r_2} \ln x_2 + (x_0 - \sigma) \ln x_0\right] \quad (5.3)$$

ile bulunur. Böylece (5.1-3) Denklemlerinin kullanılmasıyla modife edilmiş van der Waals durum denklemi için örgü noktası başına serbest enerji ifadesi,

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

olarak bulunur [45]. Öte yandan, (4.19) denkleminin kullanılmasıyla da bileşen moleküllerinin eşit büyüklükte olması şart olmayan ikili gaz-sıvı karışımlar için modife edilmiş van der Waals durum denklemi (4.20) olarak elde edilir.

olarak elde edilir [45].  $V_0$ 'nın van der Waals gazındaki katı küre hacmi veya örgü-gaz modelindeki bir hücrenin hacmi olduğu koşuldan bulunabilir. Denklem (4.20) durum denklemini kullanarak sıcaklık ve basınç, doğrudan  $x_1$  ve  $x_2$  mol kesirleri cinsinden türetilir [34, 46]. Burada  $r_1$ ,  $r_2$  karışımı oluşturan bileşenlerin molekül büyüklük faktörleridir. Ayrıca  $\sigma$  parametresi, her bir bileşen için  $b$  van der Waals hacim parametresi rolünü oynar.

### 5.2.2. Kritik Çizgilerin Hesaplanması

Serbest enerji ifadesi tespit edildikten sonra sistemin Helmholtz serbest enerjisinin  $H$  Hessian determinanı, yani spinodal şartı verilmelidir. Sistemin serbest enerjisinin Hessian determinanı [10-15],

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

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

$$\alpha_1 = \frac{T}{r_1 x_1} - u_1, \quad \alpha_2 = \frac{T}{r_2 x_2} - u_2 \quad \text{ve} \quad \alpha_0 = \frac{T}{x_0} - u_0 \quad (5.5)$$

şeklindedir.

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

$$\chi(x_1, x_2) = \left( \frac{\partial H}{\partial x_1} - \frac{\partial H}{\partial x_0} \right) \alpha_2 + \left( \frac{\partial H}{\partial x_2} - \frac{\partial H}{\partial x_0} \right) \alpha_1 = 0 \quad (5.6)$$

eşitliği ile bulunur [10-15]. Böylece kararlı, kararsız veya yarı kararlı olup olmadığına bakılmaksızın kritik çizgiye veren ifade,

$$\chi(x_1, x_2) = 0 \quad (5.7)$$

formunda elde edilir [10-15]. Kritik çizginin hangi kısmının kararlı, hangi kısmının kararsız veya yarı-kararlı olduğunu tespit etmek için ilave hesaplamalar gereklidir. Bu ise,

$$\Sigma(x_1, x_2) = \frac{\partial \chi}{\partial x_1} \alpha_2 + \frac{\partial \chi}{\partial x_2} \alpha_1 = 0 \quad (5.8)$$

formunda [10-15], serbest enerjinin bir sonraki dereceden türevi ile bulunabilir. Eğer kritik çizgiler birbirleri ile kesişiliyorlarsa (spinodal çift nokta olarak düşünebilir) bir matematiksel çift noktaya (kesişim noktası) sahiptir denir [10]. Matematiksel çift nokta,

$$\frac{\partial \chi}{\partial x_1} = 0 ; \frac{\partial \chi}{\partial x_2} = 0 \quad (5.9)$$

türevlerinin ortak çözümünü gerektirir [10-15].

Sistemin serbest enerjisi, özel noktalar ve kararsız kısımları için gerekli olan yüksek mertebeden türevleri, Maple Computer Algebra programı kullanılarak yapıldı. Sayısal hesaplamalar ve grafik çizimleri ise sırayla, geliştirilen FORTRAN programı ve GNUPLOT programı Python altında çalıştırılarak yapıldı.

### 5.2.3. Kullanışlı Özel Referans Noktaları

Bir faz diyagramında, kritik çizgiler için başlangıç veya bir referans noktasının seçilmesi çok kullanışlı 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). Ayrıca  $C_u$ , kritik çizginin kararsız kolunun son bulduğu noktayı temsil eder.

### 5.3. Modife Edilmiş van der Waals Durum Denklemi Kullanılarak İkili Gaz-Sıvı Karışımları İçin Master Diyagram

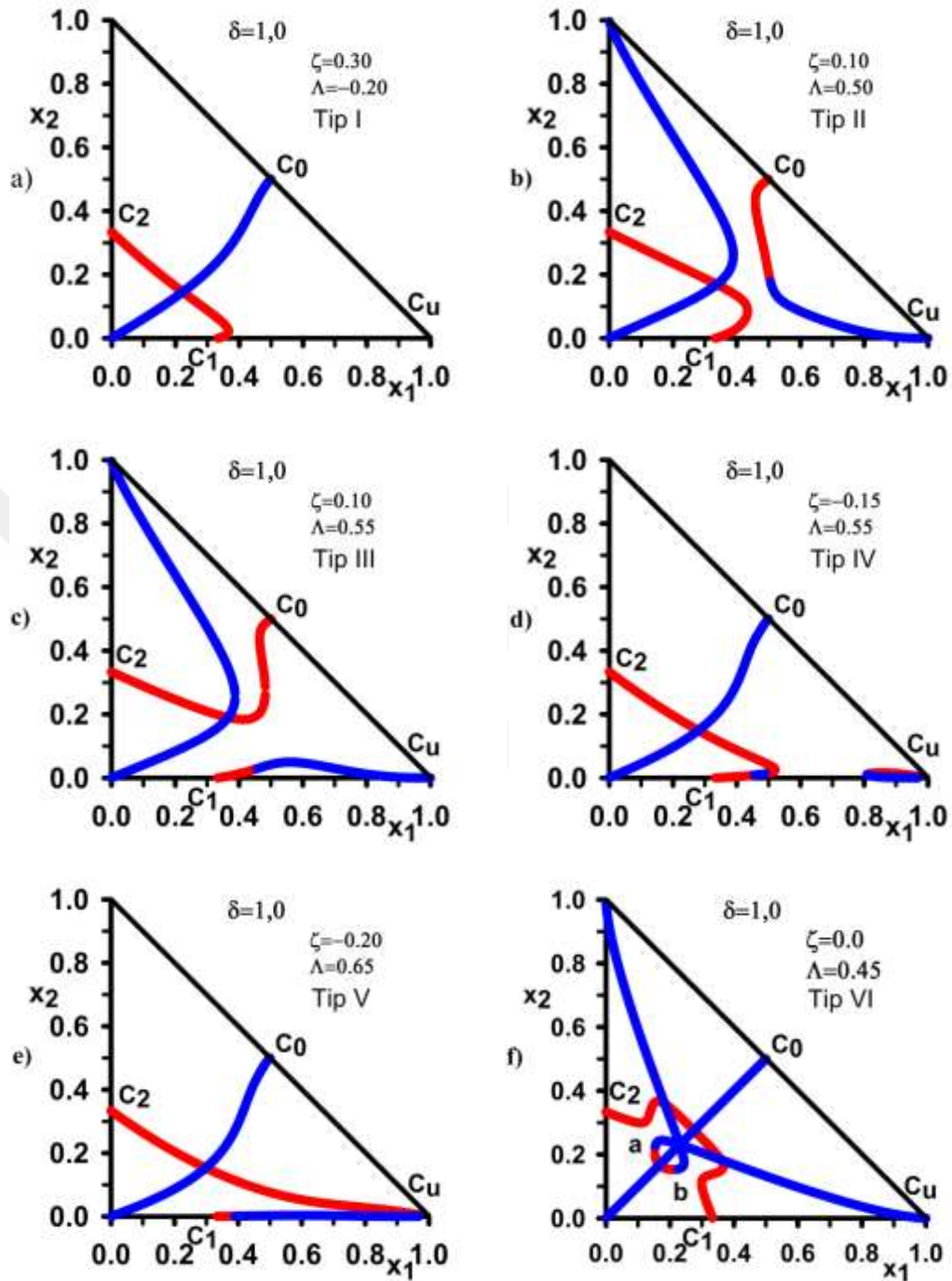
Gençaslan ve Keskin tarafından geliştirilen modife edilmiş van der Waals durum denklemi kullanılarak ikili gaz-sıvı karışımların farklı büyüklük faktörleri oranı için

etkileşme enerjisi parametreleri uzayının tamamı 0,05 adımlarla taranarak, kritik çizgiler mol-kesirleri ( $x_1 - x_2$ ) düzleminde, uzun ve zor-zaman alıcı hesaplamalarla elde edildi. Birçok araştırmacı, her ne kadar faz diyagram tiplerini  $P-T$  düzleminde gösterse de bu tezde kritik çizgileri  $x_1 - x_2$  düzleminde elde edip Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre değerlendirdik. Zira, etkileşme enerjisi parametrelerinin bazı değerleri için  $P-T$  düzleminde kesiştiği görülen kritik çizgilerin aslında bazen kesişmemiş olabilecekleri, bunun izdüşümden kaynaklanan bir yanılsama olduğu  $x_1 - x_2$  düzlemindeki izdüşümlerinden kolayca anlaşılabilir ki kritik çizgilerin kesişmesinin özel bir anlamı vardır; faz geçiş noktalarıdır.  $x_1 - x_2$  düzleminde elde edilen binlerce grafikten tesbit edilen kritik faz davranışları enerji parametreleri uzayında tek tek işaretlendi ve böylece kritik faz davranış tipleri arasındaki sınır çizgileri (border line) belirlendi; A3 milimetrik kâğıda yapılan bu sınır çizgileri ise CorelDRAW 2018 çizim programı ile dijital ortama aktarılmıştır. Sadece örnek teşkil etmesi için,  $x_1 - x_2$  düzlemindeki davranışlar Şekil-5.3'de verilmiştir. Kesim-5.2.3'de bahsedilen özel noktalar  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_0$  ve  $C_u$  'nun birbirine bağlanış biçimlerine bakarak Şekil-3.2 olarak verilen altı ana faz davranış tiplerinden hangisi olduğu tespit edilebilir.

Elde edilen master diyagramları Şekil-5.4a-d olarak sunulmuştur. Hesaplamalar  $\sigma = 1,0$  için ve molekül büyüklük faktörleri oranı  $\delta$  sırayla 1,0; 0,8; 0,5 ve 0,3 için yapılmıştır. Şunu da belirtmek çok önemlidir ki master diyagramı çalışmalarında Scott ve van Konynenburg'un kullandığı enerji parametreleri tercih edilmekte olup kullandığımız modeldeki etkileşme enerjisi parametreleri arasındaki dönüşüm,

$$\zeta = \frac{w_2 - w_1}{w_2 + w_1} \quad \text{ve} \quad \Lambda = \frac{w_1 + w_2 - 2w_{12}}{w_1 + w_2} \quad (5.10)$$

şeklindedir ( $w_1 = w_{11}$ ,  $w_2 = w_{22}$  kısaltması yapıldı).



Şekil 5.3. Eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışım için enerji parametrelerinin belirli değerleri için elde edilen belirli tip faz davranışlarının mol kesirleri düzleminde gösterilişi. Etkileşme enerjisi parametreleri uzayının bütünü için bakınız Şekil-5.4a-d. Kırmızı olanlar kararlı, mavi olanlar ise kararsız kritik çizgilerdir.

Dikkat edilecek olursa, Şekil-5.3 altı grafikten oluşmaktadır. Şimdi  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_0$  ve  $C_u$  'nun birbirine bağlanış biçimlerine bakarak hangi tip faz diyagram davranışı sergilediklerine değinelim.

Şekil-5.3a: Birinci bileşenin kritik noktası  $C_1$ , ikinci bileşenin kritik noktası  $C_2$ , ile doğrudan birleşmektedir. Oluşan kritik çizgi kararlıdır ki bu sadece tip I'de görülür. Mavi ile gösterilen kritik çizgi tamamen kararsızdır.

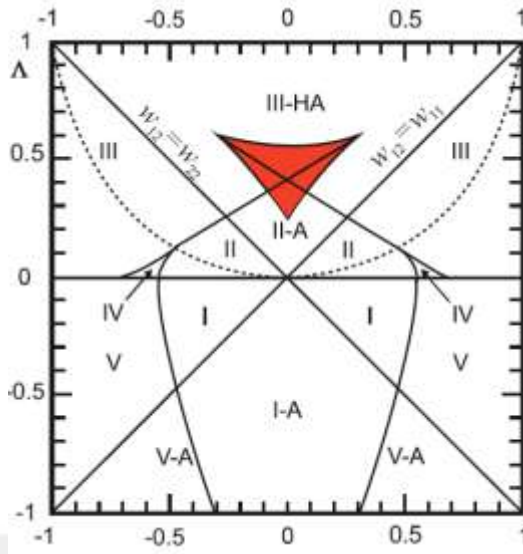
Şekil-5.3b: Kesintisiz kararlı  $C_1 - C_2$  kritik çizgi kolu vardır ve  $C_0$  boşluklardan arınmış karışımın kritik noktası, üç faz çizgisi (kritik çizginin kararsız kolu) birleşerek  $C_0 - C_u$  kritik çizgi kolunu oluşturur. Bu ise tip II faz davranışıdır.

Şekil-5.3c: Bu kez kesintisiz kararlı  $C_2 - C_0$  kritik çizgi kolu vardır ve  $C_1 - C_u$  bağlantısı gerçekleşmektedir ki bu ise tip III faz davranışıdır.

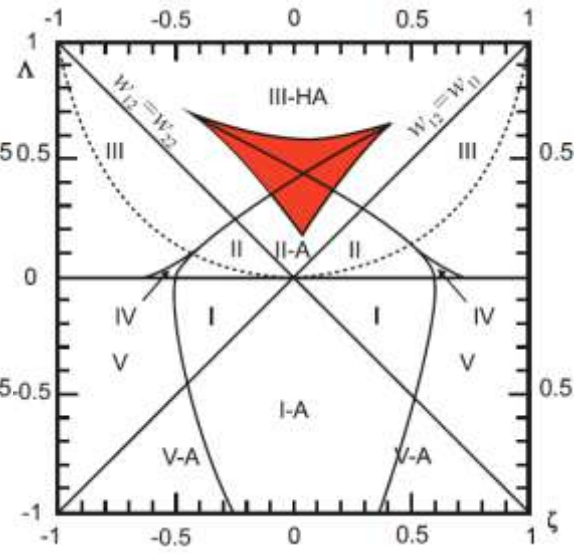
Şekil-5.3d: Tip II davranışı gibi  $C_1 - C_2$  bağlantısı vardır ancak kısmen bir üç faz çizgisi vasıtasıyla bu kol gerçekleşir.  $C_0 - C_u$  kritik çizgi kolu oluşmuştur. Böylece tip IV davranış tipi ortaya çıkar.

Şekil-5.3e: Yine  $C_1 - C_2$  kolunda kısmen bir üç faz çizgisi bağlantısı vardır. Ancak bu kez  $C_0$  yoktur ki bu bir tip V davranış tipidir.

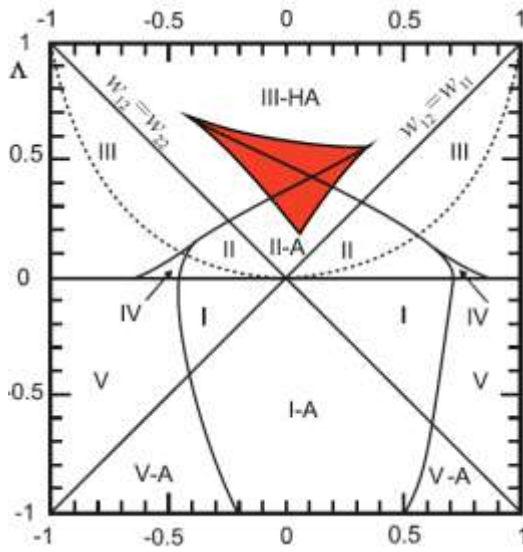
Şekil-5.3f: Yine kesintisiz kararlı  $C_2 - C_0$  kritik çizgi kolu vardır. Bunun yanısıra, şekilde a-b ile gösterilen kritik çizginin heriki ucu bir kararsız (üç faz çizgisi) çizgi ile tutturularak bir döngü (loop) oluşturulmuştur. Bu tür olaylar tip VI faz davranış tipidir ve master diyagramı şekillerini ele alırken vurgulayacağımız gibi, etkileşme enerjisi parametreleri uzayının özel bir bölgesinde (shield region) meydana gelir.



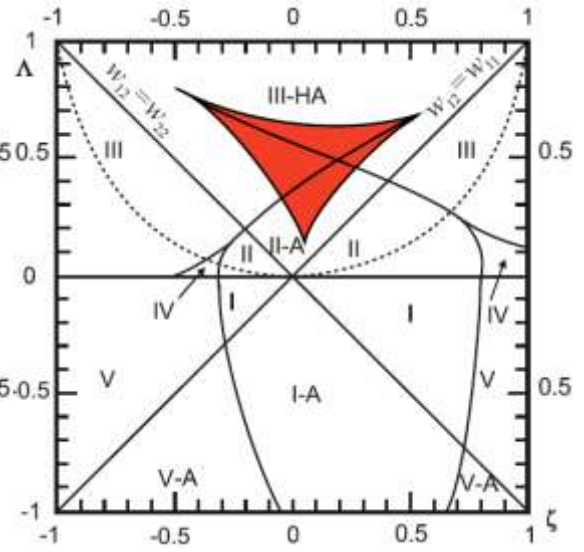
Şekil 5.4.a. Molekül büyüklük faktörü oranı  $\delta = 1,0$  için elde edilen master diyagram.



Şekil 5.4.b. Molekül büyüklük faktörü oranı  $\delta = 0,8$  için elde edilen master diyagram.



Şekil 5.4.c. Molekül büyüklük faktörü oranı  $\delta = 0,5$  için elde edilen master diyagram.



Şekil 5.4.d. Molekül büyüklük faktörü oranı  $\delta = 0,3$  için elde edilen master diyagram.

Gençaslan ve Keskin [45] tarafından geliştirilen modife edilmiş van der Waals durum denklemi kullanılarak ikili gaz-sıvı karışımların farklı büyüklük faktörleri oranı için etkileşme enerjisi parametreleri uzayının tamamı 0,05 adımlarla taranarak elde edilen master diyagramlar Şekil-5.4a-d ile gösterilmektedir. Diyagramda, çizilen diyagonaller boyunca farklı cins moleküller arası etkileşme enerjisi parametresi ile aynı cins moleküller arası etkileşme enerjisi parametresi eşittir. Ayrıca kesikli çizgi ile çizilen çizgi geometrik ortalama şartıdır, yani  $w_{12} = \sqrt{w_1 w_2}$  şartıdır. Diyagramlarda yatay eksen  $\zeta$  ve dikey eksen  $\Lambda$ , bu tezde kullandığımız modeldeki etkileşme enerjisi parametreleri cinsinden, sırayla

$$\zeta = \frac{w_2 - w_1}{w_2 + w_1} \quad \text{ve} \quad \Lambda = \frac{w_1 + w_2 - 2w_{12}}{w_1 + w_2} \quad (5.10)$$

olduğunu da hatırlatmak uygun olacaktır.

Şekiller üzerine yorum yapmadan belirtelim ki tezin giriş kısmında yeterince bahsedildiği üzere, değişik durum denklemleri kullanarak master diyagram oluşturma hakkında literatürde birçok çalışma mevcuttur. Şüphesiz ki bu değerli çalışmalar, etkileşme enerjisi uzayının her bir bölgesi için deneysel çalışmalara uygunluk açısından hala tam tatminkâr değildirler. Biz sonuçlarımızı daha ziyade, bu konudaki çalışmada öncü olan van Konynenburg ve Scott'un çalışmalarıyla mukayese edeceğiz ve diğer çalışmalarla uygunluğunu da son paragraflarda yorumlayacağız.

Şekil-5.4a, molekül büyüklük faktörleri oranı  $\delta = \frac{r_1}{r_2} = 1,0$  için elde edilmiştir. Dikkat

edilirse bu diyagram, van Konynenburg ve Scott [2]'un ve Scott [23]'un van der Waals durum denklemi kullanarak eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımlar için hesapladıkları master diyagram (bkz, kaynak 2, Şekil-1 ve 2; kaynak 23, Şekil 5) ile hemen hemen aynıdır. Bizim master diyagramlarda kırmızı bölge olarak işaretlediğimiz kalkan bölgesi (shield region), van konynenburg ve Scott [2] çalışmasında hiç dikkate alınmazken bu çalışmadan tam 20 yıl sonra Scott [23] bu bölgeyi de incelemiştir. Çünkü, Griffiths'in kalkan bölgesi [4] olarak da adlandırılan bu bölgede, kapalı kritik döngüler gibi birçok değişik faz davranışlarının yer aldığı görülmüştür ve bu bölgenin ilginç bir yer olduğu anlaşılmıştır.  $\delta = 1,0$  için elde ettiğimiz Şekil-5.4a master

diyagramında, verilen etkileşme enerjisi parametreleri için hangi tip faz diyagramının hangi bölgede görüleceği tek tek işaretlenmiştir. Eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili karışımlar için bulduğumuz bu diyagram,  $\Lambda = 0$  eksenine göre simetriktir. Elde ettiğimiz master diyagramda kalkan bölgesi, Scott [23]'unkinden daha geniş ve belirgindir. Tip 6 faz davranışlarının hâkim olduğu kalkan bölgesindeki faz davranışları ayrı bir tez çalışması konusu olacak genişlikte olup detayına girilmeyecektir; sadece genel görünümünden bahsetmek yeridir.

Şekil-5.4b, molekül büyüklük faktörleri oranı  $\delta = 0,8$  için elde edilmiştir. Davranışlar genel anlamda, Şekil-5.4a ile aynıdır. Ancak  $\Lambda = 0$  eksenine göre simetri bozulmakta, sağa doğru asimetric bir hal almaktadır. Bunun yanı sıra, asimetric de olsa, kalkan bölgesi büyümektedir. Bunun böyle olması gerektiği beklenmeliydi. Zira, kalkan bölgesi davranışlarında etkileşme enerjisi parametrelerinin yanı sıra molekül büyüklük oranı çok baskın bir özelliktir.

Şekil-5.4c ve d sırasıyla,  $\delta = 0,5$  ve  $\delta = 0,3$  için hesaplanmış olup yine genel davranış itibarıyla Şekil-5.4a ile aynıdır. Ancak, artan molekül büyüklük oranıyla kalkan bölgesi daha da büyürken, davranışlar tipleri arasında sınır çizgileri asimetric şekilde daha da sağa kayar.

Bu tez çalışmasında, Gençaslan ve Keskin [45] tarafından geliştirilen modife edilmiş van der Waals durum denklemi kullanılarak ikili gaz-sıvı karışımların farklı büyüklük faktörleri oranı için elde ettiğimiz master diyagramları, literatürde bu konuda daha değişik durum denklemleriyle bulunan master diyagramlarla büyük bir uyum içinde olmakla birlikte özellikle kalkan bölgesi bizim diyagramlarda daha büyük ve belirgin olduğu söylenebilir.

Sonuç itibarıyla, gerek farklı büyüklükte moleküllerden oluşan gerekse eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili bir karışım için büyüklük faktörü ve etkileşme enerjisi parametreleri verildiğinde hangi tip faz davranışı sergileyeceği bulduğumuz master diyagramlara bakarak uzun ve zaman alıcı hesaplamalara girmeden anında görülebilir.

## BÖLÜM 6

### SONUÇ VE TARTIŞMA

Yeni ayırıştırma tekniklerinin gelişmesiyle birlikte gıda başta olmak üzere, yağ ve akaryakıt endüstrisi gibi alanlarda karışımların önemi son zamanlarda gittikçe artmaktadır. Özellikle, Süperkritik Akışkan Çıkarımı (Supercritical Fluid Extraction) ve Süperkritik Akışkan Kromatografisi (Supercritical Fluid Chromatography) gibi yeni ayırıştırma tekniklerinin yanında kimyada, jeoloji ve mineralojide önemi büyüktür. Bu nedenle karışımların, özellikle kritik ve süperkritik bölgede faz davranışlarının çok iyi bilinmesi gerekir. Karışımların özellikle kritik ve süperkritik bölgedeki global faz davranışları teorik olarak açıklamak için şu ana kadar pek çok durum denklemi kullanılmıştır. Fakat enerji parametreleri uzayındaki her bir bölge için deneysel çalışmalarla uyumluluk açısından hala tam tatminkâr bir durum denklemi yoktur. Oysa bu konudaki deneysel çalışmalar oldukça masraflıdır ve olması gereken ise deneysel çalışmaların bir adım önde gitmesidir. Bu sebeple kimya mühendisleri, fizikokimyacılar ve fizikçiler, karışımlar üzerine hem teorik hem de deneysel çalışmalara yoğun bir mesai harcamaktadırlar.

Karışımların kritik (global) faz davranışlarını izah etmek karışım sisteminin kritik çizgilerini elde etmekten geçer. Bu yüzyılın başlarından itibaren, kritik faz davranışı analizi yapma çalışmaları devam etmektedir. Hesaplama tekniklerindeki ve bilgisayar teknolojisindeki gelişmelere de paralel olarak, çok sayıda farklı durum denklemleri kullanılarak son zamanlarda çok fazla sayıda çalışma yapılmıştır.

Karışımların faz davranış tiplerini belirleyen faktörler, karışımı oluşturan moleküller arasındaki etkileşme enerjisi parametreleri ve moleküller arası büyüklük farkıdır ki

kritik faz davranış tipleri enerji parametreleri uzayında bir haritada uzun ve zor çalışmalar sonucunda tek tek işaretlenebilir. Master diyagram olarak adlandırılan bu yöntem, ilk olarak van Konynenburg ve Scott [1, 2] tarafından eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili gaz-sıvı karışımlar için van der Waals denklemi kullanılarak yapılmıştır. Bu tezde ise, Gençaslan ve Keskin tarafından geliştirilen yeni bir model [45] (modife edilmiş van der Waals Denklemi) kullanılarak ikili gaz-sıvı karışımların farklı molekül büyüklük faktörleri için master diyagramı oluşturuldu. Şöyle ki global faz davranışları konusunda çalışan birçok araştırmacı, her ne kadar faz diyagram tiplerini  $P-T$  düzleminde gösterse de biz bu tezde kritik çizgileri  $x_1-x_2$  düzleminde elde edip Scott ve van Konynenburg sınıflandırmasına göre değerlendirdik. Zira, etkileşme enerjisi parametrelerinin bazı değerleri için  $P-T$  düzleminde kesiştiği görülen kritik çizgilerin aslında bazen kesişmemiş olabilecekleri, bunun izdüşümden kaynaklanan bir yanılsama olduğu  $x_1-x_2$  düzlemindeki izdüşümlerinden kolayca anlaşılabilir ki kritik çizgilerin kesişmesinin özel bir anlamı vardır; faz geçiş noktalarıdır.  $x_1-x_2$  düzleminde elde edilen çok çok sayıda grafikten tespit edilen kritik faz davranışları enerji parametreleri uzayında tek tek işaretlendi ve böylece kritik faz davranış tipleri arasındaki sınır çizgileri (border line) belirlendi; A3 milimetrik kâğıda yapılan bu sınır çizgileri ise CorelDRAW 2018 çizim programı kullanılarak el ile dijital ortama aktarılmış ve master diyagramı elde edilmiştir.

İkili gaz-sıvı karışımların farklı büyüklük faktörleri oranı için elde ettiğimiz master diyagramları Şekil-5.4a-d olarak sunulmuştur. Literatürde bu konuda daha değişik durum denklemleriyle bulunan master diyagramlarla büyük bir uyum içinde olmakla birlikte özellikle tip 6 faz davranışlarının ve ilginç faz davranışlarının gerçekleştiği kalkan bölgesi bizim diyagramlarda daha büyük ve belirgin olduğu söylenebilir.

Sonuç itibarıyla, gerek farklı büyüklükte moleküllerden oluşan gerekse eşit büyüklükte moleküllerden oluşan ikili bir karışım için büyüklük faktörü ve etkileşme enerjisi parametreleri verildiğinde hangi tip faz davranışı sergileyeceği bulduğumuz master diyagramlara bakarak uzun ve zaman alıcı hesaplamalara girmeden anında görülebilir. Böylece yaptığımız çalışmanın bu konuda hem teorik hem de deneysel çalışanlara ışık tutacağı inancındayız.

Kalkan bölgesindeki faz davranışlarını genel olarak tip 6 faz davranışı olarak belirtsek de bu bölgedeki davranışların detayı ayrı bir tez konusu olacak genişliktedir ve gelecek çalışmamızın konusunu teşkil edebilir.



## KAYNAKLAR

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

10. Meijer, P. H. E., Keskin, M. and Pegg, I. L., 1989. Critical lines for a generalized three state binary gas-liquid lattice model, **J. Chem. Phys.** **88**, 1976, 1988; Erratum: **J. Chem. Phys.** **90**, 3408.
11. Meijer, P. H. E., Pegg, I. L., Aronson, J. and Keskin M., 1990. The critical lines of van der Waals equation for binary mixtures around the van Laar point, **Fluid Phase Equilibria** **58**, 65.
12. Meijer, P. H. E., 1988. Influence of the chain-length of long molecules on the equation of state in binary gas-liquid mixtures, **J. Stat. Phys.** **53**, 543.
13. Meijer, P. H. E., 1988. Study of the critical line and its double point in the intermediate Model, **Physica A** **152**, 359.
14. Keskin, M., Gençaslan, M. and Meijer, P. H. E., 1992. Evaluation and comparison of critical lines for various models of gas-liquid binary systems, **J. Stat. Phys.** **66**, 885.
15. Meijer, P. H. E., Pegg, I. L. and Keskin, M., 1992. Analysis of the critical lines for a binary gas-liquid mixture using a modified lattice-gas models, **J. of Supercritical Fluids** **5**, 199.
16. Schouten, J. A., ten Seldam C.A., Trappeniers N.J., 1974. The two component lattice-gas model, **Physica** **73**, 556.
17. Deiters, U. K. and Pegg I. L., 1989. 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.
18. Kraska, T. and Deiters U. K., 1992. 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.
19. van Pelt, A., Peters C. J. and de Swaan Arons J., 1993. Liquid-liquid immiscibility loops with the simplified-perturbed-hard-chain theory, **J. Chem. Phys.** **95**, 7569, 1991; van Pelt A., Meijer P. H. E., Peters C. J. and de Swaan Arons J., Mathematical double points according to the simplified-perturbed-hard-chain theory, **J. Chem. Phys.** **99**, 9920.

20. Nezbeda, I., Kolafa J. and Smith W. R., 1997. Global phase diagrams of binary mixtures Systematic basis for describing types of phase equilibrium phenomena, **J. Chem. Soc., Faraday Trans. 93**, 3073.
21. Kolafa, J., Nezbeda I., Pavlicek J. and Smith W. R., 1998. Global phase diagrams of model and real binary fluid mixtures: Lorentz-Berthelot mixture of attractive hard spheres, **Fluid Phase Equilib. 146**, 103.
22. Kolafa, J., Nezbeda I., Pavlicek J. and Smith W. R., 1999. Global phase diagrams of model and real binary fluid mixtures. Part II. Non-Lorentz-Berthelot mixture of attractive hard spheres, **Phys. Chem. Chem. Phys. 1**, 4233.
23. Scott, R. L., 1999. Van der Waals-like global phase diagrams, **Phys. Chem. Chem. Phys. 1**, 4225.
24. Bolz, A., 1992. Comparative evaluation of global phase diagrams, Ph. D. Thesis, Ruhr Universitat Bochum, Germany.
25. Bluma, M. and Deiters U. K., 1999. A classification of phase diagrams of ternary fluid systems, **Phys. Chem. Chem. Phys. 1**, 4307.
26. Wang, J. L., Wu G. W. and Sadus R. J., 2000. Closed-loop liquid-liquid equilibria and the global phase behaviour of binary mixtures involving hard-sphere + van der Waals interactions, **Molecular Physics 98**, 715.
27. Quiñones-Cisneros, S. E., 2004. Barotropic Phenomena in Complex Phase Behaviour, **Phys. Chem. Chem. Phys. 6**, 2307.
28. Cismondi, M. and Michelsen M. L., 2007. Global phase equilibrium calculations: Critical lines, critical end points and liquid–liquid–vapour equilibrium in binary mixtures, **J. of Supercritical Fluid 39**, 287.
29. Woywod, D. and Schoen M., 2006. Topography of phase diagrams in binary fluid mixtures: A mean-field lattice density functional study, **Phys. Rev. E 73**, 011201.
30. Patel, K. S. and Sunol A. K., 2009. Automatic generation of global phase equilibrium diagrams for binary systems from equations of state, **Computers and Chemical Engineering 33**, 1793.

31. Gençaslan, M., Yılmaz Y. and Yılmaz A., 2010. Analysis of the closed critical loops in the phase diagrams for a binary gas-liquid mixture using a modified lattice-gas model, *Int. J. Mod. Phys. B* **24**, 6259.
32. Scalise, O. H. and Henderson D., 2010. On the fluid phase behaviour of fluid binary mixtures using the Yukawa fluid molecular model, *Fluid Phase Equilib.* **293**, 59.
33. Privat, R. and Jaubert J. N., 2013. Classification of global fluid-phase equilibrium behaviors in binary systems, *Chemical Engineering Research and Design* **91**, 1807.
34. Gençaslan, M., Keskin M. and Meijer P.H.E., 1995. The Schouten et al. Model Applied to Polymer Mixture Solutions, *Physica A* **216**, 397.
35. Keskin, M., Gençaslan M. And Meijer P.H.E., 1992. Evaluation and Comparison of Critical Lines for Various Models of Gas-Liquid Binary Systems *J. Stat. Phys* **66**, 885.
36. Gençaslan, M., Keskin M. and Meijer P. H. E., 1995. Polimer Karışım Sistemlerinin Kritik Davranışlarının İncelenmesi İçin Geliştirilen Yeni Bir Model, Türk Fizik Derneği 15. Ulusal Kongresi, 26-29 Eylül, 1995, Kaş-ANTALYA; TFD-15 Bildiri Özetleri, 150.
37. Gençaslan, M., Keskin M. and Meijer P. H. E., 1996. Model for Describing the Critical Behaviour of Polymer Mixture Solutions, 2.İstatistik Günleri, 13-14 Temmuz 1995, İ.T.Ü. İSTANBUL; *Turkish Journal of Physics* **20**, 86.
38. Gençaslan, M. and Keskin M., 1997. Critical Lines and Phase Equilibria In Polymer Mixture Solutions, *Turkish Journal of Physics* **21**, 82.
39. Keskin, M. and Gençaslan M., 1998. Investigation of the Phase Behaviour in a Compressible Polymer –Solvent System Using the Full Tompa Model, *J. Chem. Phys.* **108**, 6042.
40. Gençaslan, M. and Keskin M., 2001. A Generalization of the Three State Binary Gas-Liquid Lattice Models and Analysis of Their Critical Lines, *Physica A* **293**, 28.
41. Gençaslan, M. and Keskin M., 2009. Global phase diagrams for a compressible polymer-solvent system using the full Tompa model, *J. Chem. Phys.* **131**, 244112.

42. Gençaslan, M., Bilgin Y. and Keskin M., 2010. Systematic investigation of the global phase behavior in polymer mixtures in the pressure-temperature plane, **J. Chem. Phys.** **133**, 234112.
43. Gençaslan, M., Bilgin Y. and Keskin M., 2011. Systematic investigation of the global phase behavior in polymer mixtures in the density-density plane, **Fluid Phase Equilibria** **301**, 191.
44. Gençaslan, M., Meijer P. H. E., Keskin M. and Levelt A. H. L., 1994. Closed Critical Loops in Phase Diagrams, **J. Supercritical Fluids** **7**, 107.
45. Gençaslan, M. and Keskin M., 2012. Critical lines for an unequal size of molecules in a binary gas-liquid mixture around the van Laar point using the combination of the Tompa Model and the van der Waals equation, **J. Chem. Phys.** **136**, 064106.
46. Gençaslan, M. and Keskin M., 2016. Investigation of critical lines and global phase behavior of unequal size of molecules in binary gas-liquid mixtures in the combined pressure-temperature-concentration planes around the van Laar point, **Physica A** **457**, 454, 2016. DOI: 10.1016/j.physa.2016.03.114
47. Landau, L. D., Lifshitz, E. M., 1980. Statistical Physics, Third Edition, Pergamon Press, Oxford.
48. Young, Hugh D., Freedman, Roger A., 2009. Maddenin ısı özellikleri 610-645 s. In: Sears ve Zemansky'nin Üniversite Fiziği, Cilt 1, (Eds: Hilmi Ünlü) Pearson Education Yayıncılık, Ankara.
49. Valyashko, V. M., 1986. Complete phase diagrams of binary systems with different volatility components. **Z. Phys. Chemie** **267**, 481-493.
50. van Konynenburg, P. H., 1968. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Mixtures. PhD-thesis University of California Los Angeles.
51. Hicks, C. P., Young C. L., 1975. The gas-liquid critical properties of binary mixtures. **Chem. Rev.** **75**, 119-175.
52. Sadus, R. J., 1992. High Pressure Phase Behaviour Of Multicomponent Fluid Mixtures. Elsevier, Amsterdam.

53. Partington, E. J., Rowlinson, J. S., Weston, J. F., 1960. The gas-liquid critical temperatures of binary mixtures. **Trans. Faraday Soc.** **56**, 479-485.
54. Hicks, C. P., Young, C. L., 1971. Critical temperatures of mixtures of quasi-spherical molecules. **Trans. Faraday Soc.** **67**, 1605-1611.
55. Davenport, A. J., Rowlinson, J. S., 1963. The solubility of hydrocarbons in liquid methane. **Trans. Faraday Soc.** **59**, 78-84.
56. Specovius, J., Leiva, M. A., Scott, R. L., Knobler, C. M., 1981. Tricritical phenomena in "quasibinary" mixtures of hydrocarbons. 2. Binary ethane systems. **J. Phys. Chem.** **35**, 2313-2316.
57. Peters, C. J., van der Kooi, H. J., de Roo, J. L., de Swaan Arons, J., Gallagher, J.S., Levelt Sengers J. M. H., 1989. The search for tricriticality in binary mixtures of near-critical propane and normal paraffins. **Fluid Phase Equilibria** **51**, 339-351.
58. Van Pelt, A. 1992. Critical Phenomena In Binary Fluid Mixtures: Classification of Phase Equilibria with the Simplified-Perturbed-Hard-Chain-Theory, Ph. D. Thesis, Technical University of Delft, Netherlands.
59. Pak, S. C., Kay, W.B., 1972. The critical properties of binary hydrocarbon systems. **Ind. Eng. Chem. Fundam.** **11**, 255-267.
60. Kreglewski, A., Kay, W. B., 1969. The critical constants of conformational mixtures. **J. Phys. Chem.** **73**, 3359-3366.
61. Hicks, C. P., Young, C. L., 1971. Critical temperatures of mixtures of quasi-spherical molecules. **Trans. Faraday Soc.** **67**, 1598-1604.
62. Kay, W. B., Ramboseck, G. M., 1953. Liquid-vapor equilibrium relations in binary systems. Propane-hydrogen sulfide systems. **Ind. Chem. Chem.** **45**, 221-226.
63. Kay, W.B., 1964. P,T,x Diagrams in the critical region. Acetone-n-alkane systems. **J. Phys. Chem.** **68**, 827-831.
64. de Loos, Th.W., Poot, W., de Swaan Arons, J., 1988. Vapour-liquid equilibria and critical phenomena in methanol + n-alkane systems. **Fluid Phase Equilibria** **42**, 209-227.

65. Moldover, M. R., Gallagher J.S., 1978. Critical points of mixtures: an analogy with pure fluids. *AIChE J.* 24, 267-278.
66. Noles, J. R., Zollweg J. A., Streett W.B., 1989. Vapor-liquid equilibrium in the associatingsystem dimethyl ether-sulfur dioxide, presented at the AIChE 1989 Annual Meeting, SanFrancisco, November 9.
67. Skaates, J. M., Kay. W. B., 1964. The phase relations of binary systems that form azeotropes. Nalkyl-alcohol-benzene systems: methanol through *n*-butanol. **Chem. Eng. Sci.** 19, 431-444.
68. Gaw, W. J., Swinton, F. L., 1966. Occurrence of double azeotrope in the binary system hexafluorobenzene + benzene. **Nature** 212, 283-284.
69. Schmidt, A. P., Schwarz, H., 1988. Phase equilibrium measurements in the binary systems of 2,6-dimethylpyridine and 2-, 3- or 4-methylpyridine and of hexa fluoro benzene and benzene. Annual meeting AIChE, Washington D.C., paper 24t, Nov. 27 - Dec. 2.
70. Schneider, G. M., 1963. Druckeinfluß auf die entmischung flüssiger systeme. II. löslichkeit von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in methylpyridinen und methylpiperidinen. **Z. Phys. Chem. NF.** 39, 187-197.
71. Schneider, G. M., . Druckeinfluß auf die entmischung flüssiger systeme. IV. entmischungflüssiger n-Alkan-CO<sub>2</sub>-Systeme bis -60°C und 1500 bar. Messungen zum Problem der sog. "entmischung in der gasphase". Ber. Bunsenges. **Phys. Chem.** 70, 10-16.
72. Roth, K., Schneider, G. M., Franck, E.U., 1966. Phasengleichgewichte flüssig-flüssig und flüssigfestin den systemen cyclohexan-methanol und phenol-wasser bis 6000 bar. Ber. Bunsenges. **Phys. Chem.** 70, 5-10.
73. Zawissa, A., 1985. High-pressure liquid-vapour equilibria, critical state, and  $p(V_m, T, x)$  to 448.15 K and 4.053 MPa for  $\{x \text{ C}_6\text{H}_{14} + (1-x) \text{ CH}_3\text{OH}\}$ . **J. Chem. Thermodynamics** 17, 941-947.
74. Brunner, E., 1985. Fluid mixtures at high pressures. II. Phase separation and critical phenomena of (ethane + an *n*-alkanol) and of (ethene + methanol) and of (propane + methanol). **J. Chem. Thermodynamics** 17, 871-885.

75. Alwani, Z., Schneider, G. M., 1976, Fluid mixtures at high pressure. Phase separation and critical phenomena in binary mixtures of a polar component with supercritical carbon dioxide, ethane and ethene up to 1000 bar. Ber. Bunsenges. **Phys. Chem.** **80**, 1310-1315.
76. de Swaan Arons, J., Diepen, G.A.M., 1966. Gas-gas equilibria. **J. Chem. Phys.** **44**, 2322-2330
77. Schouten, J.A., 1989. Phase equilibria in binary systems at very high-pressures. **Physics Reports (Review Section of Physics Letters)** **172**, 33-92.
78. Brunner, E., 1990. Fluid mixtures at high pressures. IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (*n*-alkane + water) mixtures. **J. Chem. Thermodynamics** **22**, 335-353.
79. Davenport, A. J., Rowlinson, J.S., Saville, G., 1966. Solution of three hydrocarbons in liquid methane. **Trans. Faraday Soc.** **62**, 322-327.
80. van der Steen, J., de Loos, Th.W., de Swaan Arons, J., 1989. The volumetric analysis and prediction of liquid-liquid-vapor equilibria in certain carbon dioxide + *n*-alkane systems. **Fluid Phase Equilibria** **51**, 353-367.
81. Chen, R. J. J., Chappelaer P. S., Kobayashi, R., 1976. Dewpoint loci for methane-*n*-hexane and methane-*n*-heptane binary systems. **J. Chem. Engng. Data** **21**, 213-219.
82. Lin, Y.N., Chen, R.J.J., Chappelaer, P.S., Kobayashi, R., 1977. Vapor-liquid equilibrium of the methane-*n*-hexane system at low temperatures. **J. Chem. Engng. Data** **22**, 402-408.
83. Schneider, G.M., 1963. Druckeinfluß auf die Entmischung flüssiger Systeme. I. Geschlossene Mischungslücken bis 5000 bar. Z. **Phys. Chem. NF.** **37**, 333-352.
84. Knobler, C. M., Scott, R. L., 2001 "Multicritical Points in Fluids Mixtures : Experimental Studies. In: C. Domb and J.L. Lebowitz (Editors), Phase Transitions and Critical Phenomena", Academic Press. Vol. 9 Bölüm 2 , 163-231

85. Brunner, E., 1988. Fluid mixtures at high pressures. VI. Phase separation and critical phenomenon 18 (n-alkane + ammonia) and 4 (n-alkane + methanol) mixtures. **J. Chem. Thermodynamics** **20**, 273-297.
86. Schneider, G. M., 1966. Phasengleichgewichte in flüssigen systemen bei hohen Drucken. Ber. Bunsenges. **Phys. Chem.** **70**, 497-612.
87. Guggenheim, E. A., 1952. Mixtures, Clarendon Press, Oxford.
88. Schouten, J. A., Ten Seldam, C. A., Trappeniers, N. J. 1974. The two – component lattice-gas model, **Physica** **73**, 556-572.
89. Flory, P. J., 1942. Thermodynamics of high polymer solutions, **J. Chem. Phys.** **10**, 51.
90. Meijer, P. H. E., 1988. “Influence of the chain length of long molecules on the equation of state in binary gas-liquid mixtures”, **J. Stat. Phys.** **53** 543-548.
91. Solc, K., Kleintjes, L. A., Koningsveld, R., 1984. Multiphase Equilibria in Solutions of Polydisperse Homopolymers. 3. Multiple Critical Points, **Macromolecules** **17**, 573.
92. Moore, W. J., 1981. Physical Chemistry, Fifth Editions, William Clowes (Beccles) Limited, Beccles and London.
93. Keskin, M., Gençaslan, M., 1998. Investigation of the phase behavior in a compressible polymer-solvent system using the full Tompa model, **J. Chem. Phys.** **108**, 14.
94. Imre, A. R., 2007, On The Existence Of Negative Pressure States, **Phys. Stat. Sol. (b)** **244**, No.3, 893-899.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Hatice GÜNEY  
 Uyruğu: Türkiye Cumhuriyeti (TC)  
 Doğum Tarihi ve Yeri: 19.02.1990 / SİVAS  
 Medeni Durumu: Bekar  
 Telefon: 0535 285 14 06  
 E-mail: guney.uelkr@gmail.com  
 Yazışma Adresi: Mevlana Mah. Turgut Özal Cd. Palmiye Ap. No:21 Kat:12 Daire  
 No: 46 Talas / KAYSERİ

### EĞİTİM

| Derece | Kurum                                                                           | Mezuniyet Tarihi |
|--------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Lisans | Erciyes Üniversitesi Fen Fakültesi Astronomi ve Uzay Bilimleri Bölümü / KAYSERİ | 2014             |
| Lise   | Şarkışla Lisesi Şarkışla/SİVAS                                                  | 2007             |

### YABANCI DİL

İngilizce.

### KURS VE SERTİFİKALAR

2018 Avrupa Gönüllü Hizmeti (Erasmus+) YouthPass sertifikası Poland/Gdansk.  
 2014-2015 American Kültür Dil Merkezi, B1 Intermediate Sertifika  
 2009 Temel ISO 9000 Kalite Yönetim Sistemi Eğitim Sertifikası  
 2009 Temel ISO 22000 Gıda Güvenliği ve Yönetimi Eğitim Sertifikası

### BİLGİSAYAR BECERİLERİ

Linux İşletim Sistemleri (Debian/Ubuntu/Pardus)  
 Microsoft Windows İşletim Sistemi  
 Microsoft Office/Open Office yazılımları  
 Fortran Programlama Dili  
 Maple Programlama Dili