



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

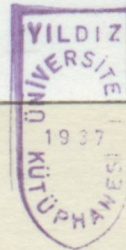
Yeni Elektronik Mod. Çerg. Komp. Sist. Uz. Dalgab. Lim.

Yüksek Lisans Tezi

ÇETİN TAŞSEVEN

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot R 210
38
Alındığı Yer :.....Fen Bilimleri Endst..
Tarih :.....20.03.1992
Fatura :.....
Fiyatı :.....10.000.-TL
Ayniyat No :.....1/1
Kayıt No :.....48228
UDC :.....530
Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TEŞEKKÜR

ÖZET

SUMMARY

BÖLÜM I : GİRİŞ

I.1 : İyonik Model

I.2 : İyonik Modelin

Konsantrasyonu

I.3 : Çözünürlük

BÖLÜM II : İyonik Model

YENİ BİR İYONİK MODEL ÇERÇEVESİNDE KOMPLEKS SİSTEMLERİN

UZUN DALGABOYU LİMİTİNDE KISMİ YAPI FAKTÖRLERİNİN İNCELENMESİ

BÖLÜM III : YAPI

Yapi Kompleks

Yapi Faktörleri

III.1 : YAPI

Faktörleri

BÖLÜM IV : SONUÇLAR

KAYNAKLAR

38



YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇETİN TAŞSEVEN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR

ÖZET

SUMMARY

BÖLÜM I	: Giriş	1
I.1	: İyonik Sıvılar Ve Karışımları	1
I.2	: İyonik Karışımlarda Sayı Yoğunluğu Ve Sayı Konsantrasyonu	2
I.3	: Çözeltilerin Termodinamik Özellikleri	4
BÖLÜM II	: İyonik Sıvılarda Bir Yaklaşıklık Yöntemi	15
II.1:	Debye-Huckel Kuramı	15
II.2:	OKY Modeli	16
BÖLÜM III	: Yeni Bir İyonik Model Çerçevesinde (MX ₂)-(AX) Tipi Kompleks Sistemlerin Uzun Dalga Boyu Limitinde Kısmi Yapı Faktörlerinin İncelenmesi	19
III.1:	(KCl-CaCl ₂) Karışımı İçin Kısmi Yapı Faktörleri	19
BÖLÜM IV	: SONUÇLAR	21
KAYNAKLAR		

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, sağladığı eğitim ve teknik imkanlar dolayısıyla dekanımız sayın Prof.Dr Şevket ERK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin danışmanlığını üstlenen, çalışmamda öneri ve bilgilerinden yararlandığım sayın Doç.Dr. Seyfettin KARAĞÖZLÜ'ye teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamda beni destekliyen ve yardımlarını gördüğüm sayın Doç.Dr. Zehra AKDENİZ'e çok teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada, yeni önerilen bir iyonik model çerçevesinde $(MX_2) - (AX)$ sistemlerinin uzun dalga boyu limitinde kısmi yapı faktörleri incelenmiştir. Sonuçlar mevcut deneysel verilerle karşılaştırılmıştır.

The results have been compared with available experimental data.

SUMMARY

In this work, the partial structure factors have been evaluated in the systems $(MX_2) - (AX)$ in the long wave length limits in the frame work of the recently proposed a ionic model.

The results have been compared with available experimental data.

BÖLÜM I

GİRİŞ

(I-1) İYONİK SIVILAR VE KARIŞIMLARI

Maddenin üç halinden biri olan sıvı hali, katı ve gaz halden ayıran en önemli özellik, sahip oldukları parçacıkların bulundukları ortamdaki dağılım şekline göre kaynaklanır. Gaz halinde atomlar rastgele dağılıma ve tamamen düzensiz hareketlere sahiptirler. Katı halde ise dağılım daha düzenli olmak üzere, atomlar üç boyutlu örgünün belli noktalarında titreşirler. Atomların dağılımındaki bu iki zıt durum, bu iki hale ait yapıyı tanımlamak üzere basit modellerin kurulmasına katkı sağlar. Sıvı halde atomların dağılımı katı hale nazaran daha düzensiz, gaz hale nazaran ise kısa mesafelerde daha düzenlidir. Bu açık olmayan ara durum, sıvı halin yapısını temsil edecek modelin kurulmasını engeller ve bu nedenle hem deneysel hem de kuramsal yöntemlerle, sıvı yapının çözülmesine büyük bir gayret sarfedilmesine rağmen, şimdiye kadar sıvı yapıda atomların dağılım düzeninin anlatımı, katı ve gaz hallerdeki gibi geliştirilememiştir.

Sıvılar kendi aralarında herhangi bir basit sınıflandırma içinde gösterilemez ve genellikle çok cisimli sistemler olarak kabul edilirler. Bundan dolayı bu sistemler istatistik termodinamiğin temel yasaları çerçevesinde incelenir.

Herbiri diğeri ile kimyasal olarak reaksiyona girmeyem

iki veya daha çok saf maddelerden oluşan homogen bir madde bir çözelti olarak adlandırılır. Birbirleri ile karıştırılamayan bazı metaryaller kendi aralarında bir karışım teşkil ederler, bu karışımlar heterogen sistemler biçimindedirler. Ekseri çözeltiler içerisindeki bileşenlerden bir tanesi hakim durumdadır. Bu bileşene çözücü, diğer bileşenlere de çözünenler denir.

Gaz halindeki bir akışkan sıkıştırıldığında zaman sıvı hale doğru gidiş ve yoğunlaşma gösterir. Bununla birlikte iç yapısı bakımından parçacıklar arasında bir kısa mesafe düzenine doğru yaklaşır. Bu kısa mesafe düzeni $g_{\alpha\beta}(r)$ çift dağılım fonksiyonu yardımıyla belirlenir. Çift dağılım fonksiyonu α ve β gibi farklı parçacıkların birbirlerinden r - uzaklığında bulunabilme ihtimalini tanımlar. Buna bağlı olarak belli bir hacim içerisindeki sıvı parçacıklarının dağılımları hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.

(I-2) İYONİK KARIŞIMLARDA SAYI YOĞUNLUĞU VE SAYI KONSANTRASYONU

Daha sonraki hesaplamalarda kullanılacak olan konsantrasyon ve yoğunluk tanımlarını yapmak faydalı olacaktır.

Sayı Konsantrasyonu ve Yoğunluğu

Ele alacağımız tüm sistemlerde parçacıkların sayılarının toplamı sabit olacaktır. Eğer sistemdeki iyonların sayıları N_i ile gösterilirse, toplam iyon sayısı

$$N^{\text{tot}} = \sum_{i=1}^S N_i$$

olacaktır. Bu sistemdeki i. iyonun sayı konsantrasyonu

$$X_i = \frac{N_i}{N^{\text{tot}}}$$

bağıntısı ile verilir.

İyonik sistemlerde çalışırken bileşenlerin konsantrasyonları arasındaki ilişki elektronötürlük şartı kullanılarak bulunur. Elektronötürlük şartı

$$\sum_{i=1}^S \rho_i Z_i = 0$$

eşitliği ile verilir. Burada i sayı yoğunluğu olmak üzere;

$$\rho_i = \frac{N_i}{V}$$

şaklinde tanımlanır. z_i ise elektrovalansdır. Sayı yoğunluğu, tanımından da anlaşılacağı gibi birim hacimdeki iyon sayısı demektir.

Genel olarak konsantrasyon ve yoğunluk arasındaki ilişkiyi ifade etmek gerekirse,

X_i : i. bileşenin sayı konsantrasyonu

ρ_i : i. bileşenin sayı yoğunluğu

ρ : sistemin sayı yoğunluğu

V: sistemin hacmi

olmak üzere,

$$\rho_i = \frac{N_i}{V}$$

$$X_i = \frac{\rho_i V}{N^{\text{tot}}} = \frac{\rho_i}{\rho}$$

bağıntısı elde edilir.

Molar Konsantrasyon

r tane tuz bileşenli sistemde, N_{si} tuz bileşenlerinin mol sayısını göstermek üzere sistemde toplam mol sayısının korunacağı açıktır. Bunu

$$N_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^r N_{si}$$

şeklinde gösterirsek molar konsantrasyon,

$$C_i = \frac{N_{si}}{N_{\text{tot}}} \quad (i=1,2)$$

şeklinde dir. Karışımındaki bileşenlerin molar konsantrasyonları toplamı ise,

$$\sum_{i=1}^r C_i = 1$$

olmalıdır.

(I-3) ÇÖZELTİLERİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

Termik Denge İçin Genel Koşullar

Birbiriyle kimyasal reaksiyonda bulunmayan homogen bir sistemin denge haline gelmesi kriteri

$$(\delta E)_{S,V,n_i} \geq 0 \quad (\text{I-3.1})$$

ile ifade edilir. Burada δE , iç enerjinin tam diferansiyelidir ve

$$\delta E = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{I-3.2})$$

bağıntısıyla verilmektedir. Ayrıca δE bağıntısında T, S, P, V, μ_i ve n_i sırasıyla sıcaklık, entropi, basınç,

hacim, kimyasal potansiyel ve sistem içindeki parçacıkların sayısıdır. ($i=1, \dots, r$) ve

$$\begin{aligned} \frac{\delta E}{\delta S} &= T \\ - \frac{\delta E}{\delta V} &= P \\ \frac{\delta E}{\delta n_i} &= \mu_i \end{aligned} \quad (I-3.3)$$

dir. (I-3.2) denkleminin diğer bir formuda Gibbs Duhem bağıntısı olarak bilinmekte ve

$$\sum_{i=1}^r n_i d\mu_i + SdT - VdP = 0 \quad (I-3.4)$$

formunda verilmektedir. Bu denklem T ve P sabit olduğunda,

$$n = \sum_{i=1}^r n_i \quad \text{sistemindeki molların toplam sayısı ve } X_i = n_i/n \quad i$$

bileşenin mol kesri olmak üzere

$$\sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = \sum_{i=1}^r X_i d\mu_i = 0 \quad (I-3.5)$$

denklemine indirgenir.

Heterogen denge ve faz geçişleri

Heterogen bir sistem, iki veya daha çok fazı kapsayan sistem olarak bilinmektedir. Burada gözönüne alınan sistem

içerisinde bir kimyasal reaksiyonun oluşmadığı yalıtılmış bir sistemdir. İç denge halinde fazlar birbirleri ile yalıtılmışlardır ve herbir faz homogendir. faz sayısını göstermek üzere fazlar arasındaki denge koşulları

$$P^{(\alpha)} = P \quad (\text{tüm } \alpha \text{ için}) \quad (\alpha = 1, \dots)$$

$$T^{(\alpha)} = T \quad (\text{tüm } \alpha \text{ için})$$

$$\mu_1^{(\alpha)} = \mu_1 \quad (\text{tüm } \alpha \text{ için}) \quad (\text{I-4.1})$$

ifadeleri ile verilir. Bu denklemler, deforme olabilen homogen bir sistemin denge konumundan tüm bileşenlerin uniform basıncı, sıcaklığı ve kimyasal potansiyellere sahip olduğunu ve bunların kendi aralarında diffüze olabildiğine (ısı iletimi halinde) gösterir.

(I-4.1) denklemine (I-3.1) denkleminde yerine koymakla fazındaki ve r gerçek bileşenlerine sahip bir sistem için

$$(\delta E)_{S,V,n_i} = 0 \quad (\text{I-4.2})$$

Heterogen denge kriteri elde edilir. Birden fazla bileşene sahip genel konumda faz denge koşulunun sıcaklığının, basıncını ve herbir kimyasal potansiyelinin herbirine eşit olacağı aşıkardır.

r bileşenli ve fazını içeren bir sistemde T ve P fazların ortak sıcaklık ve basıncı olsun. Farklı fazlara

ve bileşenlere sahip olan kimyasal potansiyeller faz dengesi halinde

$$\mu_1^I = \mu_1^{II} = \dots = \mu_1$$

$$\mu_r^I = \mu_r^{II} = \dots = \mu_r \quad (I-4.3)$$

eşitliğini sağlar.

Bu potansiyellerin herbiri $(r+1)$ tane bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olup $r(V-1)$ tane denklem kümesi oluştururlar ve bu küme içerisindeki bilinmeyenlerin sayısı $2+V(r-1)$ kadardır. (I-4.3) denklem sisteminin çözüm koşulunu ise

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

veya

$$V \leq r+2$$

olması gerekir. Yani denge içerisinde oluşan fazların sayısı bileşenlerin sayısının iki fazlasıyla toplamına eşittir bu kurala Gibbs faz kuralı adı verilir.

Eğer birlikte var olan fazların sayısı $r+2$ 'den küçük ise (I-4.3) denklem takımındaki değişkenlerin $(r+2-V)$ sayısı (termodinamik serbestlik derecelerinin sayısı), denge konumu bozulmaksızın keyfi değerler alabilir.

Moleküler Dağılım Fonksiyonu

Akışkanların denge konumunun, istatistik mekanik bakımından incelenebilmesi için, sahip olduğu termodinamiksel büyüklüklerin kapsayan bağıntıların bölüşüm fonksiyonunun terimleri ile ifade edilir. Bu

bağıntıları doğrudan doğruya elde etmek ise oldukça karışıktır. Bunun için dağılım fonksiyonlarının hesabını kapsayan bir çok teknikler ortaya konmuştur. Dağılım fonksiyonları, bazı özel gösterimlerde parçacıkların bulunma olasılıklarını ölçerler ve bu fonksiyonlar bilindiği zaman sistemin belirgin termodinamik özellikleri elde edilebilir.

i-Dağılım fonksiyonlarının tanımı (kanonik topluluk)

T sıcaklığına, V hacmine, N-tane atom veya moleküle sahip bir sistemde, birinci atomun dr_1 , ikinci atomun $dr_2, \dots$ N-inci atomun dr_N hacim elemanında bulunma olasılığını veren $P^{(N)}(r_1, r_2, \dots, r_N)$ dağılım fonksiyonu

$$P^{(N)}(r_1, \dots, r_N) = \frac{\exp[-\phi(r_1, \dots, r_N)/k_B T]}{\int \dots \int \exp[-\phi(r_1, \dots, r_N)/k_B T] dr_1 \dots dr_N} \quad (I-4.4)$$

denklemleri ile verilmektedir. (I-4.1) denklemindeki payda konfigürasyonel integral olarak bilinmektedir. Bu ifadeyi Z ile göstereceğiz. ayrıca $\phi(r_1, \dots, r_N)$ moleküller arasındaki potansiyel fonksiyonu ve k_B Boltzmann sabitidir.

n- tane atomun dağılım fonksiyonu, geride kalan (N-n) atomun konumu gözönünde tutulmaksızın, (I-4.1) denkleminin r_{n+1} den r_N 'e kadar tüm koordinatlar üzerinden integre edilmesiyle bulunmaktadır ve

$$P^{(n)}(r_1, \dots, r_n) = \frac{\int \dots \int \exp[-\phi(r_1, \dots, r_n)/k_B T] dr_{n+1} \dots dr_N}{Z} \quad (I-4.5)$$

bağıntısıyla ifade edilir.

$P^{(1)}(r_1)dr_1$, bir molekülün dr_1 'de bulunma olasılığı olmak üzere $P^{(1)}(r_1)$ dağılım fonksiyonu

$$\int P^{(1)}(r_1)dr_1 = 1 \quad (I-4.6)$$

normalizasyon koşulunu sağlar. Genellikle bir akışkanda $P^{(1)}(r_1)$ sabit olduğundan ($\approx P(1)$), (I-4.6) denkleminde

$$P^{(1)}V = 1 \quad (I-4.7)$$

olduğunu görürüz. $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ iken $N/V = \rho$ akışkan yoğunluğuna eşit olduğundan (I-4.7) deki $P^{(1)}$ normalizasyonu uygun olmaktadır. Bundan dolayı (I-4.7) denkleminde ρ 'e daha uygun olmaktadır. Genel olarak $P^{(n)}$ 'den daha uygun bir şekilde normalize olabilen

$$\phi^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)} \quad (I-4.8)$$

dağılım fonksiyonunu tanımlayabiliriz. Burada

$$N(N-n) \dots (N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!}$$

terimi mümkün olanakların tam sayısıdır ve bu faktör, $\phi^{(n)}$ ile $P^{(n)}$ arasındaki farkı belirtmektedir.

ii-Radyal Dağılım Fonksiyonları:

Sıvı hal kuramında en önemli büyüklük, $\phi^{(2)}(r_1, r_2)dr_1dr_2$



sistemdeki bir molekülün dr_1 'de ve diğerininde aynı zamanda dr_2 'de bulunma olasılığı olmak üzere $\varphi^{(2)}(r_1, r_2)$ dağılım fonksiyonudur. Bir akışkanda $\varphi^{(2)}$, yalnız $r_{12} = |r_1 - r_2|$ ye bağlıdır. Atomlar arasında kuvvetlerin olmadığı, yani $\phi(r_1, r_2, \dots, r_n) = 0$ olduğu halde $Z = VN$ ve (I-4.5) ve (I-4.8) denklemlerinden

$$\varphi^n = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{V^{N-n}}{V^N} \quad (\text{I-4.9})$$

olduğundan, rastgele bir sistem için

$$\varphi^{(2)} = \frac{N(N-1)}{V^2} \quad (\text{I-4.10})$$

buluruz. Genel olarak N/V partikül yoğunluğunu $(1) =$ ile gösterirsek, bu durumda $N \rightarrow \infty$ iken $\varphi^{(2)} \rightarrow 2$ olmaktadır. Atomlar arasındaki kuvvetlerin varlığında ise

$$\varphi^{(2)}(r_{12}) = \varphi^2 g(r_{12}) \quad (\text{I-4.11})$$

yazabiliriz. $g(r_{12})$, radyal dağılım fonksiyonu olarak tanımlanmakta ve r_{12} 'nin çok büyük olduğu durumda

$$g(r_{12}) \rightarrow 1$$

olmaktadır.

iii-En Büyük Bölüşüm Fonksiyonu (En Büyük Kanonik Topluluk)

Bölüşüm fonksiyonu, h Plank sabiti, M parçacığın kütlesi olmak üzere

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi M k_B T)^{3N/2} Z \quad (\text{I-4.12})$$

şeklinde ifade edilir. En büyük bölüşüm fonksiyonu ise μ kimyasal potansiyel olmak üzere

$$Q_G = \sum_{\text{tüm } N} \exp[N\mu/k_B T] Q(N, V, T) \quad (\text{I-4.13})$$

ile verilmektedir.

En büyük kononik toplulukta bir sistemin N -tane atomu kapsama olasılığı ise

$$P_N = \frac{\exp[N\mu/k_B T] Q(N, V, T)}{Q_G} \quad (\text{I-4.14})$$

dır. $\varphi^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n$, N 'e bakmaksızın $dr_1 \dots dr_n$ de gözlenebilen moleküllerin olasılığı olmak üzere $\varphi^{(n)}(r_1, \dots, r_n)$ dağılım fonksiyonu $N^{(n)}$, kanonik topluluk dağılım fonksiyonuna karşılık gelmek üzere

$$\varphi^{(n)} = \sum_{N \geq n} N^{(n)} P_N \quad (\text{I-4.15})$$

denklemleri ile verilir. Böylece,

$$\int \dots \int \varphi^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = \sum P_N \frac{N!}{(N-n)!} \quad (\text{I-4.16})$$

veya P_N ile daima ortalamaları tanımlayarak

$$\int \dots \int \varphi^{(n)}(r_1, \dots, r_n) dr_1 \dots dr_n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \quad (\text{I-4.17})$$

normalizasyon koşulunu yazabiliriz. Bu koşulun en önemli bir özel hali olarak

$$\iint \varphi^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \langle N(N-1) \rangle = \overline{N^2} - \bar{N} \quad (\text{I-4.17})$$

alabiliriz. Bundan başka

$$\int \varphi(r_1) dr_1 = \bar{N}$$

ve

$$\iint \varphi^{(1)}(r_1) \varphi^{(1)}(r_2) dr_1 dr_2 = (\bar{N})^2 \quad (\text{I-4.18})$$

olduğundan, (I-4.17) den (I-4.18) denklemini çıkartılıp

$\varphi^{(1)}(r) =$ ve $\varphi^{(2)}(r) = \varphi^{(2)}(r_{12})$ olduğu hatırlanırsa

$$V \int [\varphi^{(2)}(r) - \varphi^2] dr = \bar{N}^2 - (\bar{N})^2 - \bar{N} \quad (\text{I-4.19})$$

eşitliği bulunur. Böylece $\int [\varphi(r) - 1] dr$ fonksiyonunu,

kaymalarının ve özel olarakta $\bar{N}^2$ ve $(\bar{N})^2$ arasındaki

farkın terimlerinde ifade edebiliriz. (I-4.19)'den $S(k)$

yapı faktörü $k \rightarrow 0$ limiti için

$$\begin{aligned} S(0) &= 1 + \int [\varphi(r) - 1] dr \\ &= 1 + \frac{\bar{N}^2 - (\bar{N})^2 - \bar{N}}{V} = \frac{\bar{N}^2 - (\bar{N})^2}{V} \quad (\text{I-4.20}) \end{aligned}$$

elde edilir. Şimdi (I-4.16) denkleminin izotermal kompresibiliteye nasıl bağlandığını gösterelim.

(I-4.8) denkleminin her iki tarafını $\bar{N}$ ile çarparsak

$$\begin{aligned} \bar{N} Q_G &= \bar{N} \sum_N \exp[N\mu/k_B T] Q(N, V, T) \\ &= \sum_N N \exp[N\mu/k_B T] Q(N, V, T) \quad (\text{I-4.21}) \end{aligned}$$

denklemini elde ederiz. Bu denklemin sabit V ve T 'de μ kimyasal potansiyeline göre türevini alırsak

$$\left(\frac{\delta \bar{N}}{\delta \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{k_B T} \left[\bar{N}^2 - (\bar{N})^2 \right] \quad (I-4.22)$$

veya

$$\left(\frac{\delta \bar{N}}{\delta \mu} \right)_{T,V} = \frac{1}{k_B T} \left[\bar{N}^2 - (\bar{N})^2 \right] \quad (I-4.22)$$

denklemini buluruz. Bu sonucu (I-4.16) denklemi ile birleştirirsek

$$S(0) = \frac{k_B T}{\rho V} \left(\frac{\delta \bar{N}}{\delta \mu} \right)_{T,V} \quad (I-4.23)$$

elde ederiz.

$$SdT - VdP - Nd\mu = 0$$

Gibbs-Duhem bağıntısında sabit sıcaklıktaki bir sistemde ($\bar{N} \rightarrow N$)

$$d\mu = \frac{V}{N} dP$$

veya

$$\left(\frac{\delta \mu}{\delta \rho} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\delta P}{\delta \rho} \right)_T \quad (I-4.24)$$

denklemini yazabiliriz. Fakat

$$\left(\frac{\delta N}{\delta \mu} \right)_{V,T} = V \left(\frac{\delta \rho}{\delta \mu} \right)_T$$

olduğundan (I-4.20) denklemi yardımıyla

$$\left(\frac{\delta N}{\delta \mu} \right)_{V,T} = V \left(\frac{\delta \rho}{\delta P} \right)_T \quad (I-4.25)$$

buluruz. Diğer taraftan K_T izotermal kompressibilite

$$\frac{1}{K_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \quad (\text{I-4.26})$$

ile tanımlanmaktadır. (I-4.19.21.22) denlemlerini birleştirirsek, uzun dalga boyu limitinde $S(0)$ yapı faktörünü K_T ye bağlayan

$$S(0) = k_B T K_T \quad (\text{I-4.27})$$

denklemini elde ederiz.

BÖLÜM II

İYONİK SIVILARDA BİR YAKLAŞIKLIK YÖNTEMİ OKY

II-1 Debye - Huckel Kuramı

Yüklü akışkanlar kuramının metodik bir çerçeve içerisinde anlaşılması ilk olarak Debye-Huckel (DH) in 1923 yılındaki bir çalışması ile olmuştur. DH kuramı çok seyreltik çözeltiler üzerine yapılan sınırlı bir yaklaşıklık olmasına karşın elektrolit çözeltilerinin bir çok niteliksel özellikleri bu kuram ile anlaşılmıştır. İyonları dielektrik bir ortamda noktasal yükler olarak kabul eden DH kuramı iki temel sonuç ortaya koyar. Birincisi sonlu büyüklükte olan yükün etrafında hiçbir çekme özelliği olmayan noktasal yüklerden oluşan iyonik bir bulutun oluşması, ikincisi ise akışkan bir ortamın dinamik bir denklemi olan Poisson denkleminin bir çözümünü vermesidir.

Elektromagnetik teoriye göre ρ yük yoğunluğuna sahip korunumlu bir alanda Poisson denkleminin

$$\nabla^2 \phi(r) = - \frac{4\pi}{\epsilon_0} \rho(r) \quad (II-1.1)$$

ile ifade edildiğini biliyoruz. Burada $\phi(r)$ skaler alanı temsil eden büyüklük, ϵ_0 dielektrik sabiti ve ρ α tipi iyonun r uzaklığındaki β iyonunun ortalama yük yoğunluğu

$$\rho = \sum_{i=1}^S n_{\beta\alpha}(r) e_i \quad (II-1.2)$$

dir. (II-1.2) deki $n_{\alpha\alpha}$, $U_{\alpha\alpha}$ ortalama potansiyel olmak üzere iyonların yerel konsantrasyonları olarak bilinir ve

$$n_{\alpha\alpha} = n_1 [\exp(-U_{\alpha\alpha}/k_B T)] \quad (\text{II-1.3})$$

şeklinde ifade edilir. Burada n_1 parçaçık yoğunluğunu, k_B Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır. Bu şartlar altında nonlinear bir denklem olan (II-1.1) Poisson denkleminin bir çözümünün

$$\phi_{DH}(r) = \frac{e^{-\kappa r}}{\kappa r} \quad r < \sigma_{\alpha\alpha} \quad (\text{II-1.4.a})$$

$$\phi_{DH}(r) = 0 \quad r > \sigma_{\alpha\alpha} \quad (\text{II-1.4.b})$$

şeklinde bir etkileşme potansiyeli olduğu gösterilebilir.

DH'nin bu atılımından sonra Mayer 1950 yılında yüklü bir akışkanı nötr parçaçıklardan oluşan bir gaz modeli olarak düşünmüş ve yerel termodinamik denge halinde bulunan plazma modelini kullanarak elde etmiş olduğu matematiksel yeni petürbatif açılımları iyonik çözeltilere uygulanmıştır.

II-2 Ortalama Küresel Yaklaşıklık Modeli

Mayer'in DH kuramını geliştirmesinden sonra Waisman ve Lebowitz ergimis tuzların yapısının teorik olarak anlaşılmasında önemli yeri olan yüklü katı kürelerden oluşmuş basit bir analitik akışkan modeli geliştirmişlerdir. Ayrıca bu model ile iki bileşenli ergimis tuz karışımlarını $g_{\alpha\beta}(r)$ radyal dağılım

fonksiyonlarının saptanmasında OKY modeli olarak bilinen bir yaklaşıklık yöntemi de geliştirmişlerdir.

OKY modelinde sıvı iyonların σ_a ve σ_B yarıçaplarına sahip katı kürelerden oluştuğu ve bu kürelerin aralarında yalnızca coulomb etkileşmelerinin olduğu varsayılmıştır.

Bu modelde $g_{aB}(r)$ nin hesaplanması için ergimiş tuzun her bir zıt iyon arasındaki en yakın uzaklığın değeri, her iki iyon türünün çaplarının ortalamasından

$$\sigma_{aB} < \frac{\sigma_a + \sigma_B}{2} \quad (\text{II-2.1})$$

şeklinde daha kısa olduğu kabul edilmektedir.

Ayrıca, bu model yardımıyla akışkan bir ortamın radyal dağılım fonksiyonları ve termodinamik özellikleri, Lebowitz ve Percus tarafından hesaplanmıştır. Lebowitz ve Percus yaklaşıklığı olarak bilinen bu hesap, yüklü katı kürelerden oluşan akışkanların daha iyi anlaşılması açısından önemli bir yöntemdir. Bu yaklaşıklığa göre, kısa menzilli etkileşmeler için

$$g_{aB}(r) = 0 \quad r < \sigma_{aB} = \frac{\sigma_a + \sigma_B}{2} \quad (\text{II-2.2.a})$$

$$h_{aB}(r) = -1 \quad r < \sigma_{aB} \quad (\text{II-2.2.b})$$

uzun menzilli etkileşmeler için

$$c_{aB} = - \frac{z_a z_B e^2 \beta}{F} \quad F > \sigma_{aB} \quad (\text{II-2.3})$$

dir. Burada σ_a , σ_B a ve b iyonlarının çapını, e zıt iyonlar arası uzaklığı, z_a , z_B iyonların elektrik yükünü

göstermekle ve $h_{\alpha\beta}(r)$ fonksiyonu ters korelasyon fonksiyonu olarak bilinmektedir.

Ayrıca Waisman ve Lebowitz Laplace dönüşümü yardımıyla zıt yüklü ve eşit çaplı katı kürelerden oluşan bir akışkan ifade eden

$$h(r_{12}) = c(r_{12}) + \int h(r_{13})c(r_{23})dr_3 \quad (\text{II-2.4})$$

Ornstein-Zernike denkleminin ilk defa analitik bir çözümünü bulmuşlardır.

BÖLÜM III

YENİ BİR İYONİK MODEL ÇERÇEVESİNDE (MX₂)-(AX) TİPİ
KOMPLEKS SİSTEMLERİN UZUN DALGA BOYU LİMİTİNDE KİSMİ YAPI
FAKTÖRLERİNİN İNCELENMESİ

Bu iyonik modele göre ele alınan bu tip sistemlerde kompleks iyonların varlığı durumunda ((x, 0 ≤ x < 1) bilinmeyen parametresi olmak üzere MX₂ ve AX arasındaki reaksiyon bağıntısı aşağıdaki gibidir:

$$(nM^{2+} + 2nX^-) + (mA^{+} + mX^-) \longrightarrow x[n(MX_4)^{2-} + mA^{+} + (m-2n)X^-] \\ + (1-x)[nM^{2+} + mA^{+} + (2n+m)X^-] \quad (III-1.1)$$

Burada (MX₄)²⁻ tetrahedral kompleksi temsil etmek üzere 4 tip iyondan oluşan 4-bileşenli bir iyonik karışım göz önüne alınmaktadır. c=n/n+m molar konsantrasyonu göstermek üzere (MX₄)²⁻, A⁺, X⁻ ve M²⁺ iyonları için sırasıyla xc, (1-c), (1+c-4xc), (c-cx) dir.

III-1 (KCl-CaCl₄) Karışımı İçin Kısmi Yapı
Faktörleri

Bu karışım için (K⁺, Cl⁻, CaCl₄⁻²), C_K=1-c, C_{Ca}=1-xc, C_{Cl}=1+c-4x, C_{CaCl₄}=xc alınıp işlemler yapılırsa

$$(1+c-4x)a_{KCl} = (1-c)a_{KK} + 2(c-xc)a_{KCa} - 2xc a_{KCaCl_4} + 1 \quad (III-1.2)$$

$$(1+c-4x)a_{CaCl} = 2(c-cx)a_{CaCa} + 2(c-xc)a_{CaK} - 2xc a_{CaCaCl_4} + 1 \quad (III-1.3)$$

$$(1+C-4x)a_{0001}=(1-C)a_{0101}+2(1-C)a_{0011}-2xCa_{0001}+1$$

(III-1.4)

$$(1-x)a_{0011}=(1-C)a_{0001}+2(1-xC)a_{0011}-2xCa_{0001}+1$$

(III-1.5)

elde edilir.

$$a_{000}, a_{0001}, a_{00010001}, a_{0101}, a_{0011}, a_{0001}, a_{0001},$$

a_{0001} kısmi yapı faktörleri, yukarıda bulunan bağıntılar yardımıyla hesaplanabilir.

C	a_{000}	a_{0001}	a_{0001}	a_{0001}	a_{0001}	a_{0001}
01	8.165×10^{-2}	-12.107	0.470	1.100	-0.984	0.213
03	6.182×10^{-2}	-10.344	0.280	1.107	-4.07×10^{-2}	8.415×10^{-2}
05	4.071×10^{-2}	-12.024	0.948	1.110	0.239	3.547×10^{-2}
07	1.853×10^{-2}	-9.97	0.856	1.113	0.217	-2.61×10^{-2}
09	-4.66×10^{-3}	-7.983	1.931	1.115	0.493	-0.101
11	-2.86×10^{-2}	-6.823	1.839	1.117	0.581	-0.180
13	-5.40×10^{-2}	-5.590	1.839	1.119	0.587	-0.293
15	-8.93×10^{-2}	-4.803	1.848	1.122	0.603	-0.414
17	-0.108	-4.181	1.856	1.125	0.608	-0.586
19	-0.136	-3.673	1.862	1.129	0.608	-0.723
21	-0.166	-3.250	1.164	1.136	0.561	-0.914

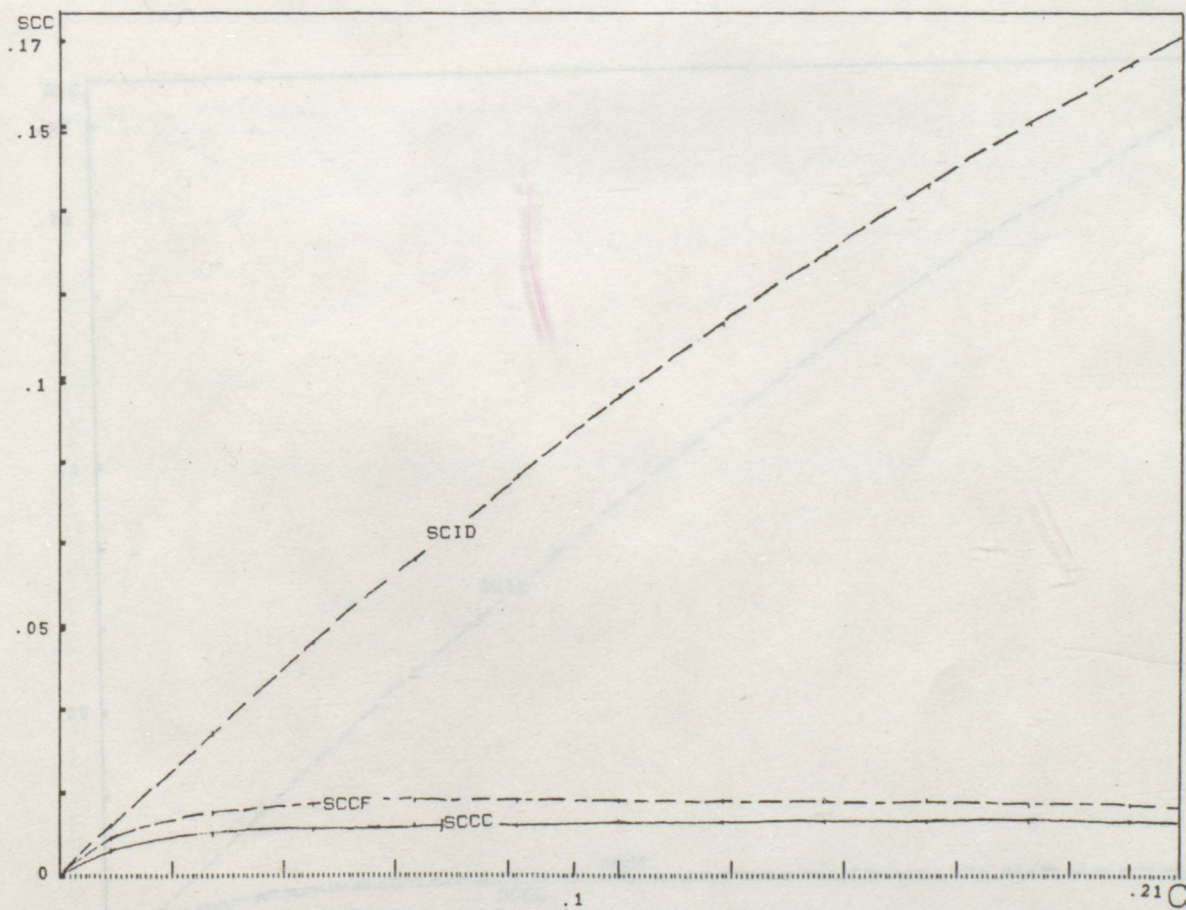
C	N_{OL}^K	N_K^{OL}	N_{OL}^O	N_O^{OL}	N_K^O	N_O^K
.01	0.958	1.009	-1.064	0.181	0.582	0.197
.03	0.931	1.013	-0.121	0.549	0.794	0.577
.05	0.913	1.016	0.172	0.663	0.862	0.689
.07	0.900	1.018	0.334	0.726	0.900	0.767
.09	0.890	1.019	0.433	0.764	0.924	0.811
.11	0.875	1.020	0.496	0.788	0.940	0.840
.13	0.862	1.021	0.537	0.803	0.951	0.862
.15	0.845	1.022	0.561	0.812	0.960	0.878
.17	0.824	1.024	0.571	0.814	0.966	0.890
.19	0.797	1.026	0.567	0.811	0.971	0.900
.21	0.760	1.030	0.546	0.800	0.974	0.910

C	a_{KK}	a_{OO}	a_{KO}	a_{KOL}	a_{OOL}	a_{OOLOL}
.01	8.166×10^{-2}	-19.107	0.670	1.100	-0.984	0.113
.03	6.192×10^{-2}	-18.364	0.880	1.107	-4.87×10^{-2}	8.415×10^{-2}
.05	4.077×10^{-2}	-13.024	0.948	1.110	0.239	3.647×10^{-2}
.07	1.853×10^{-2}	-9.97	0.986	1.113	0.397	-2.61×10^{-2}
.09	-4.66×10^{-3}	-7.994	1.011	1.115	0.492	-0.101
.11	-2.88×10^{-2}	-6.613	1.027	1.117	0.551	-0.190
.13	-5.40×10^{-2}	-5.590	1.039	1.119	0.587	-0.293
.15	-8.03×10^{-2}	-4.805	1.048	1.122	0.605	-0.414
.17	-0.108	-4.181	1.056	1.125	0.608	-0.556
.19	-0.136	-3.673	1.062	1.130	0.595	-0.723
.21	-0.166	-3.250	1.166	1.136	0.561	-0.914

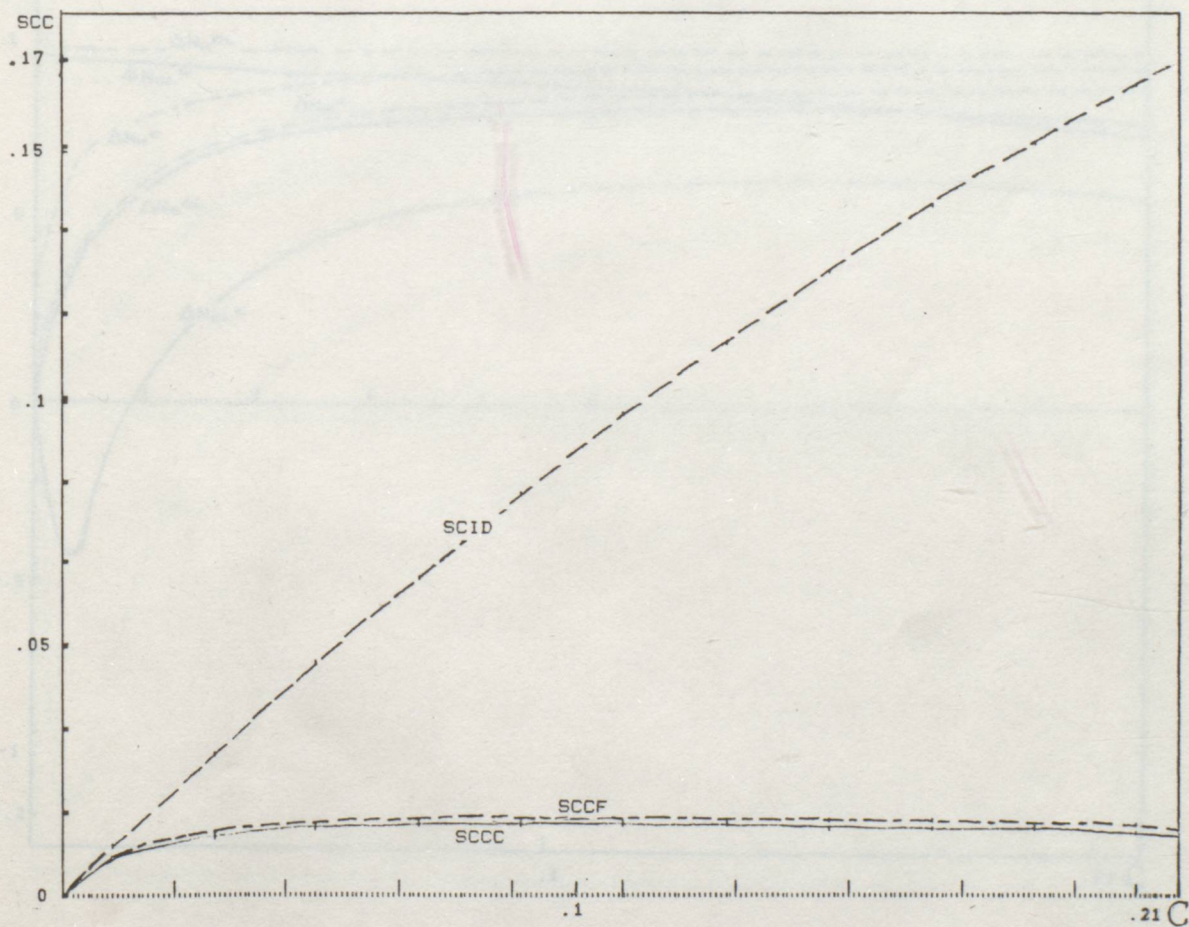
EXP (PVaccost)
GAC12 - KCI T-1053 'K

C	SCOC	SCID	SCCF
.01	7.904×10^{-3}	9.900×10^{-3}	8.064×10^{-3}
.03	1.211×10^{-2}	2.910×10^{-2}	1.256×10^{-2}
.05	1.393×10^{-2}	4.750×10^{-2}	1.462×10^{-2}
.07	1.456×10^{-2}	6.510×10^{-2}	1.543×10^{-2}
.09	1.468×10^{-2}	8.190×10^{-2}	1.570×10^{-2}
.11	1.455×10^{-2}	9.79×10^{-2}	1.567×10^{-2}
.13	1.430×10^{-2}	.1131	1.548×10^{-2}
.15	1.398×10^{-2}	.1275	1.524×10^{-2}
.17	1.366×10^{-2}	.1411	1.497×10^{-2}
.19	1.337×10^{-2}	.1539	1.474×10^{-2}
.21	1.314×10^{-2}	.1659	1.458×10^{-2}

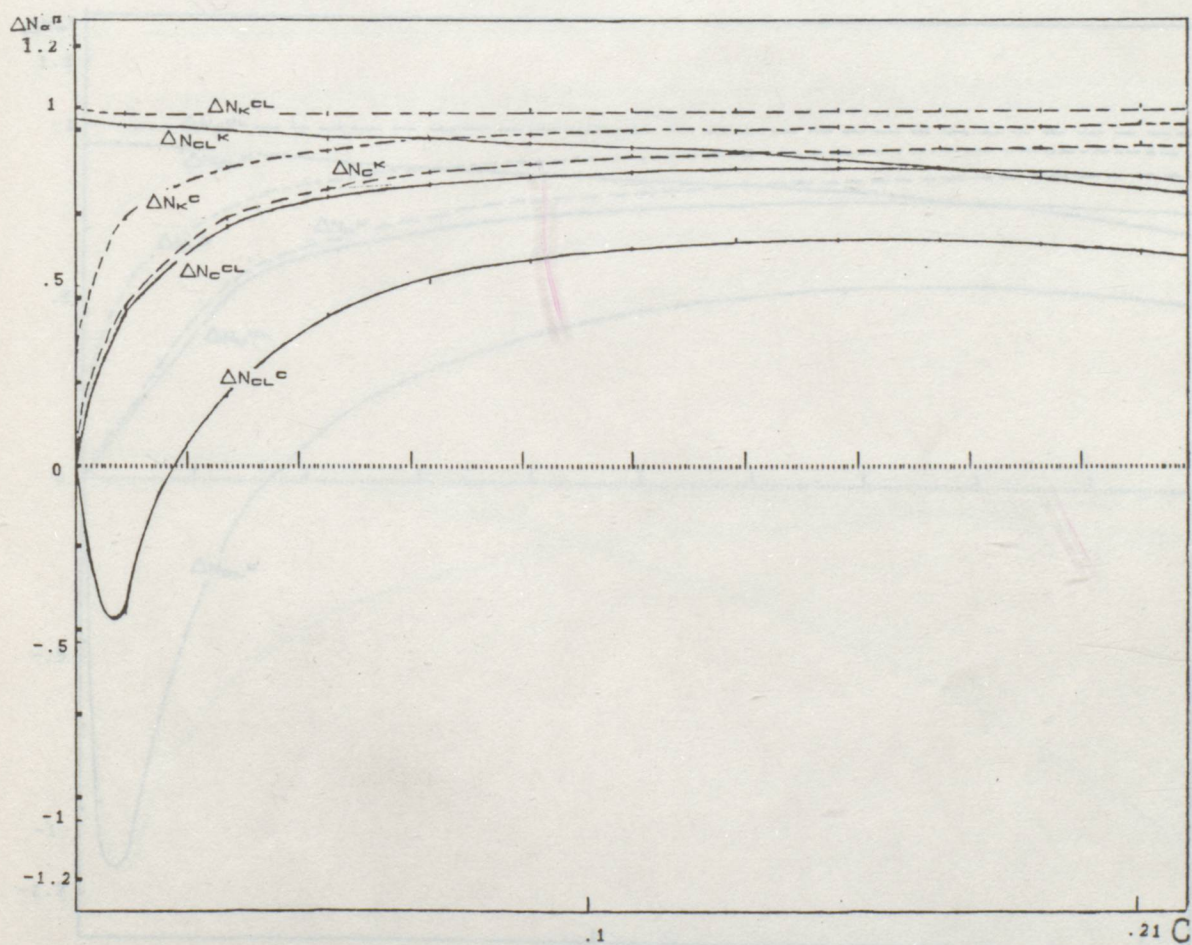
MSA (PV=const)
CaCl₂ - KCl T=1083 °K
EXP (PV≈const)
CaCl₂ - KCl T=1083 °K



MSA (PV $\approx$ const)
CaCl₂ - KCl T=1083 °K

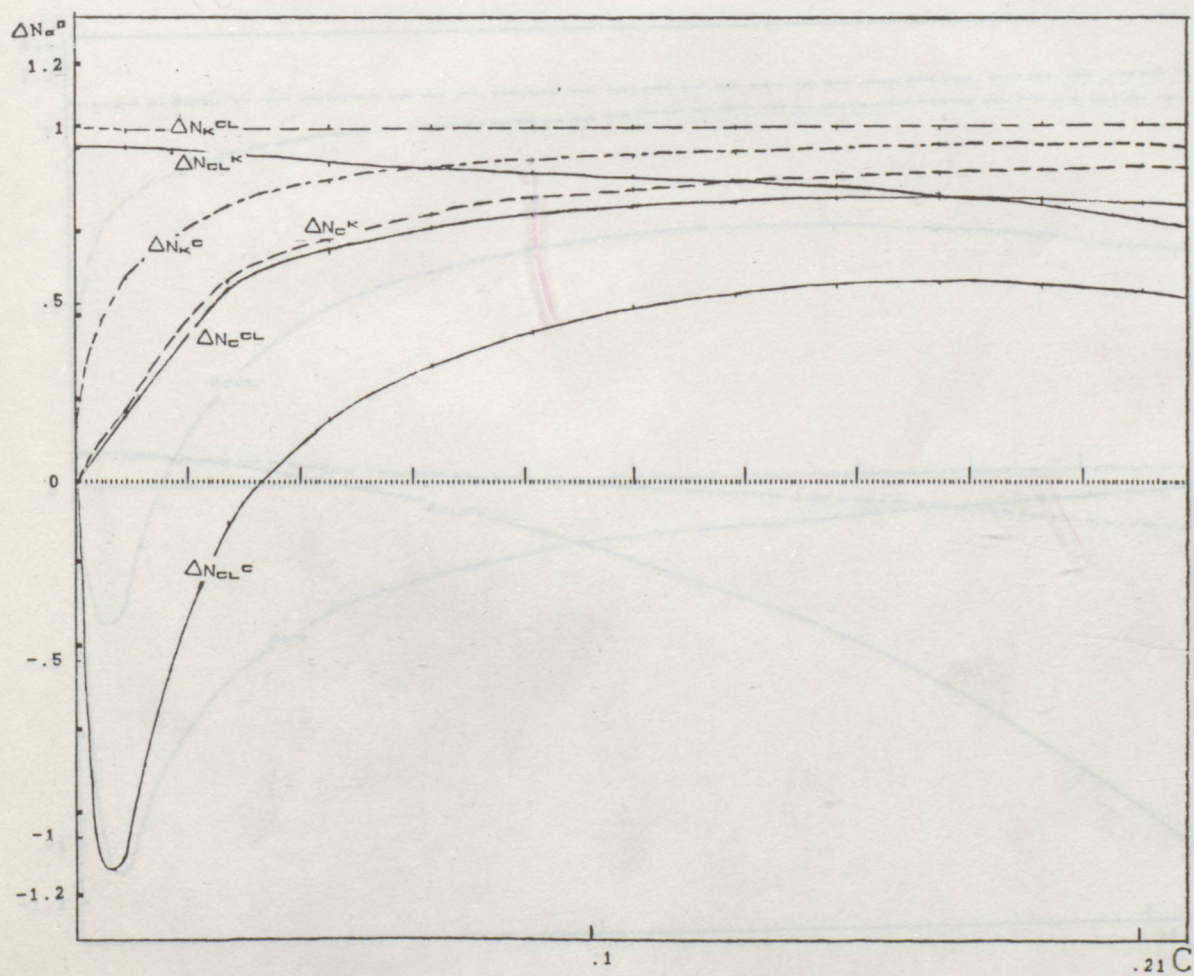


EXP (PV $\approx$ const)
 CaCl₂ - KCl T=1083 °K



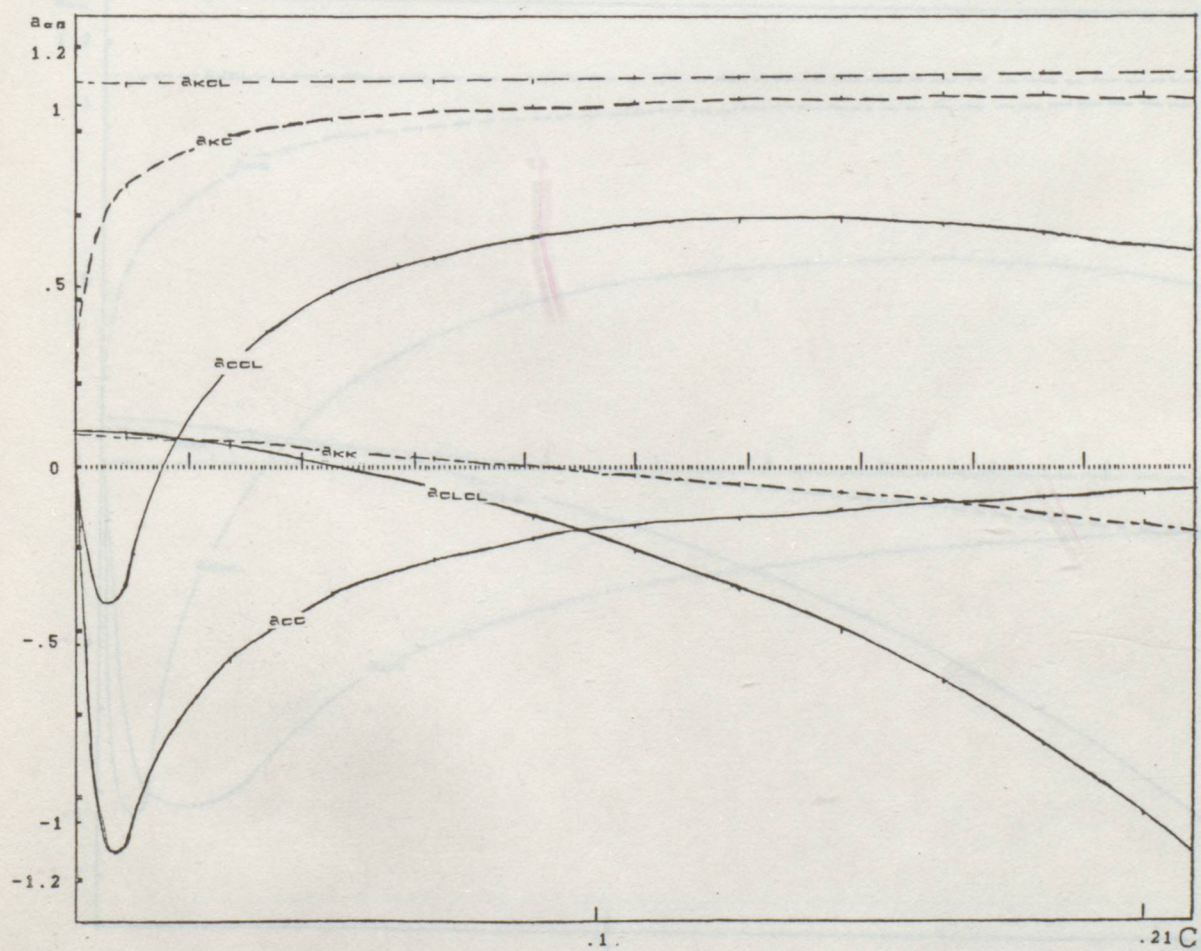
MSA (PV $\approx$ const)
CaCl₂ - KCl T=1083 °K

EXP (PV $\approx$ const)
CaCl₂ - KCl T=1083 °K

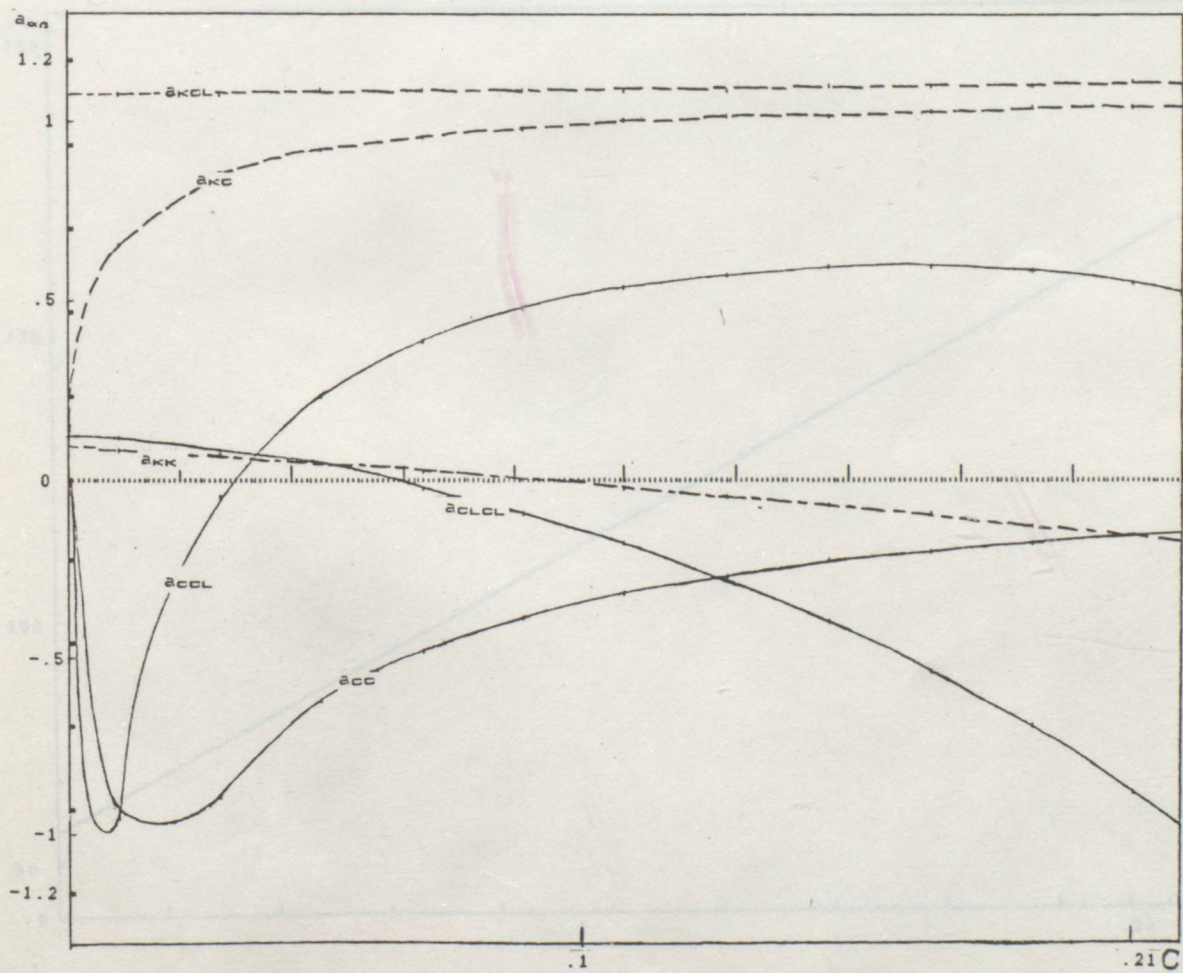


NSA (PV $\approx$ const)
 CaCl₂ - KCl T=1083 °K

EXP (PV $\approx$ const)
 CaCl₂ - KCl T=1083 °K

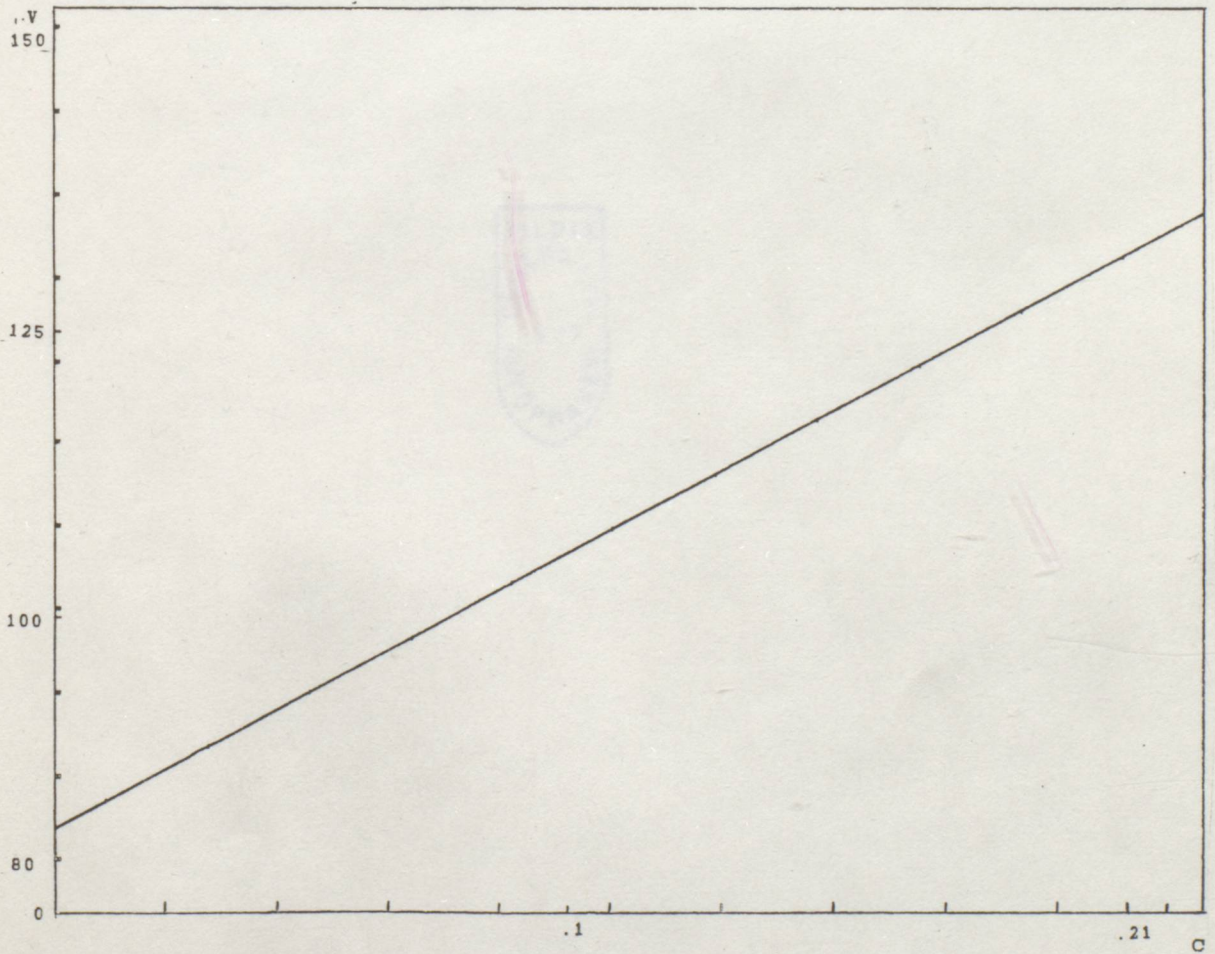


MSA (PV $\approx$ const)
CaCl₂ - KCl T=1083 °K



KAYNAKLAR

- (1) Bu konudaki çalıřmalar için bak, Tosi, M.P. ve March, S.M., "Coulomb Liquids", Plenum Press, London (1984).
- (2) Debye, P. ve Hückel, E., Z. Phys., 24, 185 ve 305 (1923).
- (3) Z. Akdeniz ve M.P. Tosi, Phys. Chem. Liq., 17, 91-104 (1971).



KAYNAKLAR

- (1) Bu konudaki çalıřmalar için bak, Tosi, M.P. ve March, N.H., "Coulomb Liquids", Plenum Press, London (1984).
- (2) Debye, P. ve Huckel, E., Zeits. Phys., 24, 185 ve 305 (1923).
- (3) Z. Akdeniz ve M.P. Tosi, Phys. Chem. Liq., 17, 91-104 (1987).



