

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Yeni Bir İyic. Mod. Çer. (MX) (AX) Tipi
Kom. Sist. Uz. Dal. Lim. Kis. Yapı Fak. İnci

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çetin Taşreven

1990

Ref
KMH
235
1990

2
61
42

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR İYONİK MODEL ÇERÇEVESİNDE $(MX_2)_C - (AX)_{1-C}$ TİPİ
KOMPLEKS SİSTEMLERİN
UZUN DALGABOYU LİMİTİNDE KISMİ YAPI FAKTÖRLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇETİN TAŞSEVEN

İSTANBUL 1990

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE VE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI**

Yer No (DDC): R 361
242

Kayıt No : 990

Geldiği Yer : Fen Bilimleri Enst.

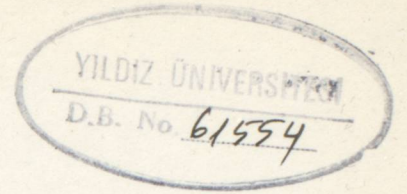
Tarih : 25.06.2001

Fiyat : 125.000 TL

Fatura No : X

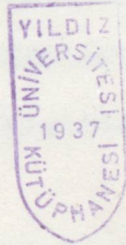
Ayniyat No : 1/11

Ek :



YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR İYONİK MODEL ÇERÇEVESİNDE $(MX_2)_C - (AX)_{1-C}$ TİPİ
KOMPLEKS SİSTEMLERİN
UZUN DALGABOYU LİMİTİNDE KISMİ YAPI FAKTÖRLERİNİN İNCELENMESİ



YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇETİN TAŞSEVEN

İSTANBUL 1990

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR

ÖZET

SUMMARY

BÖLÜM I	: GİRİŞ	
I-1	: İyonik Sıvılar ve Karışımları	1
I-2	: Sayı Konsatrasyonu ve Yoğunluğu	3
I-3	: Molar Konsatrasyon	4
I-4	: Debye-Huckel Kuramı	5
I-5	: OKY Modeli	7
BÖLÜM II	:	
II-1	: Moleküler Dağılım Fonksiyonları	10
II-2	: İyonik Sıvıların Yapısı ve Yapı Faktörleri	17
BÖLÜM III	: ERİMİŞ ALKALİ-HALOJENÜR KARIŞIMLARININ TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ	
III-1	: Erimiş Tuz Karışımlarının Kimyasal Potansiyeli	22
III-2	: Uzun Dalga Boyu Limitinde Konsantrasyon-Konsantrasyon Yapı Faktörünün Hesabı	25
III-3	: Hacim Varyasyonu ve Kompresibilite	29
BÖLÜM IV	: $(MX_2)_0-(AX)_{1-0}$ SİSTEMİ İÇİN KISMI YAPI FAKTÖRLERİ	
IV-1	: İyonik Model	30
IV-2	: $(MX_2)_0-(AX)_{1-0}$ Sistemi için Kısmi Yapı Faktörleri	33
IV-3	: $(CaCl_2)_0-(KCl)_{1-0}$ Sisteminin kompleks	

Kararlı Olduğu Durumdaki Kısmi Yapı

Faktörleri

35

IV-4 : $(CaCl_2)_c-(KCl)_1-c$ sisteminin incelen-
mesi

36

EK : Hesaplanan $a_{\alpha\beta}$ ve $\Delta N_{\alpha}^{\beta}$ Değerleri

KAYNAKLAR

TEŞEKKÜR

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

Tezimin danışmanlığını üstlenen, beni destekleyen ve yardımlarını gördüğüm sayın Doç.Dr. Seyfeddin KARAGÖZLÜ'ye çok teşekkür ederim.

Çalışmamın her aşamasında beni yönlendiren, öneri ve bilgilerinden yararlandığım sayın Doç.Dr. Zehra AKDENİZ'e teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmamda beni destekleyen tüm arkadaşlarıma ve hocalarıma teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada, yeni önerilen bir iyonik model çerçevesinde $(MX_2)_0-(AX)_1-0$ sistemlerinin uzun dalga boyu limitinde kısmi yapı faktörleri incelenmiş ve $(CaCl_2)_0-(KCl)_1-0$ sistemi için kompleks kararlı olduğu durumda elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla karşılaştırılarak uyum içerisinde oldukları görülmüştür.

SUMMARY

In the present work, the partial structure factors of the $(MX_2)_c-(AX)_1-c$ systems evaluated in the long wave length limits in the frame work of the recently proposed an ionic model.

The results for the complex stable $(CaCl_2)_c-(KCl)_1-c$ system, is compared with available experimental data.

İzmir. Gaz halinde, atomlar rastgele dağılır ve herhangi bir düzensiz hareketlere sahiptir. Sıvı halde ise belirli bir düzenlilik olmak üzere, atomlar bir belirli örgütün belli noktalarında toplanır. Atomların dağılımında bu iki nit durum, bu iki halin bir geçiş halinde olması için modellerin kurulmasına katkı sağlar. Sıvı halde atomların dağılımı katı haldeki durumdan daha farklıdır. Bu halde atomlar bir kısa mesafelerde daha düzenlidir. Bu gibi olumsuz bir durum, sıvı halin yapısını tanımlamak için bir modelin kurulmasına yardımcı olur ve bu nedenle, her deneysel veri de kuramsal yöntemlerle sıvı yapının anlaşılmasına katkı olarak bir geçiş sürecinde olduğu, sıvı haldeki bir yapıya ve yapıda atomların belirli düzenlilikte olduğu, katı ve gaz halindeki gibi değerlendirilmelidir.

Son yıllarda yapılan birçok deneysel ve kuramsal çalışmada, sıvı halin yapısal özelliklerinin, kristallerin ve katı halin yapısal özelliklerinden farklı olarak değerlendirilmesi gerektiği görülmüştür. Bu çalışmada, sıvı halin yapısal özelliklerinin, katı ve gaz halindeki yapısal özelliklerinden farklı olarak değerlendirilmesi için bir modelin kurulmasına katkı sağlanmıştır.

BÖLÜM I

GİRİŞ

(I-1) İYONİK SIVILAR VE KARIŞIMLARI

Maddenin üç halinden biri olan sıvı hali, katı ve gaz halinden ayıran en önemli özellik sahip oldukları parçacıkların buldukları ortamdaki dağılım şekline 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 çözümlenmesine büyük bir gayret sarfedilmesine rağmen, şimdiye kadar sıvı yapıda atomların dağılım düzeninin anlatımı, katı ve gaz hallerdeki gibi geliştirilememiştir.

Son yıllarda yoğun iyonik akışkanlar üzerine yapılan deneysel ve kuramsal çalışmalarda saf erimiş alkali halojenürlerin, karışımlarının ve alkali halojenürlerle olan tuz karışımlarının termodinamik özellikleri incelen-

miştir.^[6] Erimiş tuz karışımlarının yapısal ve termodinamik özelliklerinin anlaşılmasında uygulanan deneyler x-ışınları, nötron difraksiyonu, kalorimetre ölçümleri ve Raman spektrokopisi gibi tekniklerdir. Ayrıca süper bilgisayarların gelişmesi ile birlikte, bu konudaki simülasyon tekniklerinde ve moleküler dinamik çalışmalarında büyük mesafeler alınmıştır.

Erimiş tuzların yapılarının anlaşılmasında ilk çalışma 1923 yılında Debye ve Huckel tarafından gerçekleştirilmiştir.^[6] Bu çalışmada çözeltiyi oluşturan tüm iyonlar noktasal yükler olarak düşünülerek, sistemin yapı faktörlerinin ve termodinamik özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir aşama kaydedilmiştir.

1950 yılında Mayer'in nötr parçacıklardan oluşan plazma modelini kullanarak geliştirmiş olduğu pertürbatif açılımlarla yani adımlar atması ve daha sonra Waisman ve Lebowitz'in OKY modelini geliştirmeleri ile bu alanda çok önemli çalışmalar yapılmasını sağlamışlardır.

Basit tuz karışımlarının yapılarının anlaşılmasından sonra çalışmalar daha karmaşık yapıya sahip olan iyonik ortamların özelliklerinin anlaşılmasına yönelmiştir. Bu yeni arayışlardan biride, çok değerlikli tuzların (çok değerlikli katyonların halojenürleri) alkali halojenürlerle yaptıkları karışımların yapılarının ve termodinamik özelliklerinin incelenmesi üzerinedir.

Çok değerli katyonların halojenürleri ile alkali halojenürlerin sıvı karışımları üzerine yapılan deneysel

çalışmalarda bu sistemdeki çok değerli katyonun dört tane halojen iyonuyla çevrelenerek kompleks iyon olarak bilinen, bir dörtlü koordine edilmiş tetrahedral yapıda olabileceği görülmüştür.

Yakın bir zamanda Akdeniz ve Tosi⁽¹⁾ kompleks iyonların kararlılığı üzerine yeni bir teorik model önermiş ve gene bu çalışmalarında teorinin CaCl₂-KCl sistemi için Raman spektroskopisi deneyleri ile uyum sağladığını göstermişlerdir.

Bu tezin amacı Akdeniz ve Tosi model parametrelerini kullanarak⁽⁶⁾, erimiş tuz karışımlarındaki düzen hakkında ayrıntılı açıklamalar veren, uzun dalgaboyu limitinde kısmi yapı faktörlerini a_{AB} , çok değerlikli metal iyonlarını içeren (MX₂)-(AX) tipi tuz karışımlarının hesaplanmasıdır.

(I-2) SAYI KONSANTRASYONU VE YOĞUNLUĞU

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

$$N_{\text{top}} = \sum_{i=1}^S N_i \quad (\text{I-2.1})$$

olacaktır. Bu sistemdeki i. iyonun sayı konsantrasyonu

$$X_i = \frac{N_i}{N_{\text{top}}} \quad (\text{I-2.2})$$

bağıntısıyla verilir.

iyonik sistemlerde çalışırken bileşenlerin konsantras-

yonları arasındaki ilişki elektronötürlük şartı kullanılarak bulunur. Elektronötürlük şartı

$$\sum_{i=1}^S \rho_{\pm} Z_{\pm} = 0 \quad (\text{I-2.3})$$

eşitliği ile verilir. Burada ρ_{\pm} sayı yoğunluğu olmak üzere;

$$\rho_{\pm} = \frac{N_{\pm}}{V} \quad (\text{I-2.4})$$

şeklinde tanımlanır. Z_{\pm} ise elektrovalensdir. Sayı yoğunluğu, tanımından da anlaşılacağı gibi birim hacimdeki iyon sayısı demektir.

Genel olarak konsantrasyon ve yoğunluk arasındaki ilişkiyi ifade etmek gerekirse,

X_{\pm} : i. bileşenin sayı konsantrasyonu,

ρ_{\pm} : i. bileşenin sayı yoğunluğu,

ρ : sistemin sayı yoğunluğu,

V : sistemin hacmi

olmak üzere,

$$\rho_{\pm} = \frac{N_{\pm}}{V}$$
$$X_{\pm} = \frac{\rho_{\pm} V}{N_{\text{top}}} = \frac{\rho_{\pm}}{\rho} \quad (\text{I-2.5})$$

bağıntısı elde edilir.

(I-3) MOLAR KONSANTRASYON

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

$$N_{\text{top}} = \sum_{i=1}^r N_{\pm i} \quad (\text{I-3.6})$$

olarak gösterirsek molar konsantrasyon,

$$C_i = \frac{N_{i1}}{N_{\text{total}}} \quad (i=1,2) \quad (\text{I-3.7})$$

şeklindedir. Karışımdaki bileşenlerin molar konsantrasyonları toplamı ise

$$\sum_{i=1}^r C_i = 1 \quad (\text{I-3.8})$$

olmalıdır.

(I-4) DEBYE-HUCKEL KURAMI

Tarihsel olarak, yüklü akışkanlar kuramının metodik bir çerçeveye içerisinde niteliksel açıdan anlaşılmasında ilk adımı Debye ve Huckel^[5] (D-H) atmıştır. D-H kuramının, çok seyreltik çözeltiler üzerine yapılan sınırlı bir çalışma olmasına karşın, elektrolit çözeltilerinin bir çok niteliksel özelliklerinin anlaşılmasında yarar sağlamıştır. D-H kuramının temel kavramı, ortak bir iyon etrafında diğer iyonların ortalama elektrostatik potansiyel sayesinde birbirlerini tutarak çözeltinin yapısının bozulmamasıdır. Bu kuramın ortaya koyduğu sonuçlardan bir tanesinde sonlu büyüklükte olan bir yükün etrafında hiç bir çekme özelliği olmayan iyonik bir bulutun yani iyonik bir ekranlamanın ortaya çıkmasıdır. Bu ise kuramın iyi bir biçimde uygulanmasında bir eksiklik doğurur. D-H kuramının diğer bir temel sonucu ise akışkan bir ortamın dinamik bir denklemi olan Poisson denkleminin bir çözümünü vermesidir.

Elektromagnetik teoriye göre α yük yoğunluğuna sahip korunumlu bir alanda Poisson denklemi

$$\nabla^2 \psi(r) = - \frac{4\pi}{\epsilon_0} \rho_{\beta}(r) \quad (I-4.1)$$

bağıntısı ile ifade edilir. 'e' Burada ρ_{β} α tipi iyondan r kadar uzaklıktaki β tipi iyonun ortalama yük yoğunluğu olmak üzere

$$\rho_{\beta} = \sum_{i=1}^S n_{\alpha\beta}(r) e_i \quad (I-4.2)$$

şeklindedir. $\psi(r)$ ise skaler alanı temsil eden bir büyüklüktür. (I-4.2) deki e_i i. iyonun yükü, $n_{\alpha\beta}$ ise iyonların yerel konsantrasyonları olarak bilinir. $U_{\alpha\beta}$ ortalama elektrostatik potansiyel olmak üzere $n_{\alpha\beta}$

$$n_{\alpha\beta} = n_{\alpha} e^{-U_{\alpha\beta}/k_B T} \quad (I-4.3)$$

dir. Burada ise n_{α} parçacık yoğunluğudur. Bu şartlar altında nonlinear denklem olan (I-4.1) Poisson denkleminin, merkez iyon etrafını saran iyonların exponansiyel olarak bozulduğunu haber veren, bir çözümünün

$$\phi_{DH}(r) = \frac{e^{-x r}}{x r} \quad r > \sigma_{\alpha\beta} \quad (I-4.4)$$

$$\phi_{DH}(r) = \infty \quad r < \sigma_{\alpha\beta}$$

şeklinde bir etkileşme potansiyeli olduğu bilinir.

'e' Buradaki x sabiti, ekranlama uzunluğu, $\sigma_{\alpha\beta}$ her iki zıt iyon arasındaki en yakın uzaklığın değeridir.

(I-5) ORTALAMA KÜRESEL YAKLAŞIKLIK MODELİ

Mayer'in (7) 1950 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, nötr parçacıklardan oluşan reel bir gaz için, lokal termodinamik denge halinde bulunan plazma modelini kullanarak geliştirmiş olduğu pertürbatif açılımları, Coulomb etkileşmeleri altında yeniden düzenleyerek iyonik çözeltilere uygulaması ve D-H kuramını geliştirmesinden sonra, Waisman ve Lebowitz (8) tüm sıvı iyonlarının katı kürelerden meydana geldiğini ve aralarında kısa menzilli çekim kuvvetleriyle birlikte Coulomb kuvvetlerinde etkili olduğunu varsayarak ergimmiş tuz karışımlarının yapısının anlaşılmasında önemli bir adım atmıştır. Ayrıca bu model ile iki bileşenli erimmiş tuz karışımlarının $g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ radyal dağılım fonsiyonlarının kuramsal olarak saptanmasında Ortalama Küresel Yaklaşıklık (OKY) modeli olarak bilinen bir yaklaşıklık modelinide geliştirmişlerdir.

Bu modelde orijindeki ($r=0$) α tipi bir iyondan r kadar uzaklıktaki β tipi bir iyonun bulunma olasılığını veren $g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ radyal dağılım fonsiyonunun veya çift dağılım fonsiyonunun hesaplanmasında ($\lim_{r \rightarrow \infty} g_{\alpha\beta}(\vec{r})=1, \lim_{r \rightarrow 0} g_{\alpha\beta}(\vec{r})=0$)

$$h_{\alpha\beta}(\vec{r}) = g_{\alpha\beta}(\vec{r}) - 1 \quad (I-5.1)$$

net (toplam) korelasyon fonsiyonunu tanımlamak üzere

$$h_{\alpha\beta}(\vec{r}) = C_{\alpha\beta}(\vec{r}) + \varphi_0 \int C_{\alpha\beta}(|\vec{r}-\vec{r}'|) h_{\alpha\beta}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (I-5.2)$$

Ornstein-Zernike (O-Z) integral denklemi kullanılmak-

tadır. $h_{\alpha\beta}(\vec{r})$ net korelasyon fonksiyonu referans iyonunun $r=|\vec{r}-\vec{r}'|$ mesafesindeki diğer iyon üzerindeki toplam etkisinin bir ölçüsüdür ve tanıma göre iki kısma ayrılabilir; $C_{\alpha\beta}(\vec{r})$ referans iyonunun diğer iyon üzerindeki direkt etkisini anlatan direkt korelasyon fonksiyonu olmak üzere ilk kısmı, diğer iyonların etkisini anlatan kısım ise ikinci kısmı teşkil eder.

$g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ nin hesaplanması için ayrıca, erimiş her bir zıt iyon arasındaki en yakın uzaklığın değerinin, her iki iyon türünün iyon çaplarının ortalamasından daha kısa olduğu kabul edilmektedir.

$$\sigma_{\alpha\beta} < \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2} \quad (\text{I-5.3})$$

Ayrıca yüklü katı kürelerden oluşan akışkan bir ortamın radyal dağılım fonksiyonları ve termodinamik özelliklerinin anlaşılması için öne sürülen diğer bir kuramda Lebowitz ve Percus'un OKY yöntemi'dir.^[15] İkili bir akışkanda (örneğin ergimiş bir alkali halejenür) yer alan iyon türleri α ve β ile gösterilmek üzere kısa menzilli etkileşmeler için

$$g_{\alpha\beta}(\vec{r}) = 0 \quad r < \sigma_{\alpha\beta} = \frac{\sigma_{\alpha} + \sigma_{\beta}}{2} \quad (\text{I-5.4})$$

veya

$$h_{\alpha\beta}(\vec{r}) = -1 \quad r < \sigma_{\alpha\beta} \quad (\text{I-5.5})$$

ve uzun menzilli etkileşmeler için

$$C_{\alpha\beta}(r) = - \frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2 \beta}{r} \quad r > \sigma_{\alpha\beta} \quad (\text{I-5.6})$$

bağıntıları ile verilmektedir.

Waisman ve Lebowitz ise Laplace dönüşümü yardımıyla zıt yüklü ve eşit çaplı katı kürelerden oluşan bir akışkan ifade eden Ornstein-Zernike denkleminin ilk defa analitik bir çözümünü bulmuşlardır. [9]



BÖLÜM II

(II.1) MOLEKÜLER DAĞILIM FONKSİYONLARI

Erimiş alkali halojenürler, yoğun iyonik akışkanlar grubunun en basit sınıfını oluştururlar. Bunlarının karışımlarının yapılarının ve fiziksel özelliklerinin incelenmesinde son yıllarda yapılan deneysel ve kuramsal çalışmalarda erime sıcaklığı civarında iyonlar arası etkileşme kuvvetlerinin değişmediği ve iyon türüne göre yoğun eriyikte iyonlara etki eden kuvvetlerin Coulomb itme ve çekme kuvvetleri olarak iki çeşit olduğu kabul edilmiştir.^[6]

Akışkanların denge konumunun, hem deneysel hem de kuramsal çalışmalarda istatistik mekanik bakımından incelenebilmesi için sahip oldukları termodinamiksel büyüklükleri kapsayan bağıntıları, bölüşüm fonksiyonu terimleriyle ifade edilebilir. Bu bağıntıları elde etmek ise oldukça güçtür. Bunun için çalışmalarımızın temelini istatistik mekaniğin bir bölümü olan moleküler dağılım fonksiyonları oluşturmaktadır. Dağılım fonksiyonları bilindiği zaman sistemin yapısı ve fiziksel özellikleri hakkında bilgi edinilebilir ve bazı özel gösterimlerle parçacıkların bulunma olasılıkları ölçülebilir.

i- Dağılım Fonksiyonlarının Tanımı (Kanonik Topluluk)

Göz önüne alacağımız sistemde V hacminde ve T sıcaklığında N tane molekül (veya atom) bulunsun. Sistemin potansiyel enerjisi, sistemde yer alan her bir çift

atom arasındaki $U(r_{ij})$ potansiyel enerjisinin toplamı olarak

$$\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \sum_{i=1 \langle j}^N U(r_{ij}) \quad (\text{II-1.1})$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada \vec{r}_i i. molekülün konumunu, $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ise i ve j molekülleri arasındaki uzaklığı tanımlamaktadır. k_B Boltzmann sabiti ve $\beta = 1/k_B T$ olmak üzere birinci atomun $d\vec{r}_1$ hacim elemanında, ikinci atomun $d\vec{r}_2$ hacim elemanında, ..., N. atomunda $d\vec{r}_N$ hacim elemanında bulunma olasılığını veren $P^{(N)}$ dağılım fonksiyonu

(II-1.2)

$$P^{(N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{\exp[-\beta\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)]}{\int \dots \int \exp[-\beta\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}$$

denklemleri ile verilmektedir. Bu bağıntıdaki payda, konfigürasyonel integral olarak bilinmektedir ve bundan sonra bu ifadeyi kısaca Z ile göstereceğiz. Bu bağıntı sayesinde moleküllerin olasılık dağılım fonksiyonları elde edilebilir. Örneğin n tane atom ($n \leq N$) için, birinci atomun $d\vec{r}_1$ hacim elemanı, ikinci atomun $d\vec{r}_2$ hacim elemanında, ..., n. atomun $d\vec{r}_n$ hacim elemanında bulunma olasılığını veren dağılım fonksiyonu (II-1.2) bağıntısının \vec{r}_{n+1} den \vec{r}_N 'e kadar tüm koordinatlar üzerinden integrale edilmesi ile bulunmaktadır ve

(II-1.3)

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int \dots \int \exp[-\beta\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z}$$

bağıntısı ile ifade edilir. V hacmine sahip bir sistemde bulunan bir molekülün $d\vec{r}_1$ 'de bulunma olasılığı $P^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$ olmak üzere $P^{(1)}(\vec{r}_1)$ dağılım fonksiyonu

$$\int_V P^{(1)}(\vec{r}_1)d\vec{r}_1 = 1 \quad (\text{II-1.4})$$

normalizasyon koşulunu sağlar. Genellikle bir akışkanda $P^{(1)}(\vec{r})$ sabit olduğundan (II-1.4) denkleminde

$$P^{(1)}V = 1 \quad (\text{II-1.5})$$

olduğunu görürüz. Basit bir akışkan için moleküller arası kuvvetler, merkezi kuvvetler olduklarından olasılık dağılım fonksiyonları yalnızca moleküller arasındaki r_{12} uzaklığına bağlıdır. r_{12} uzaklığı arttıkça ve $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ termodinamik limitinde

$$\rho^{(1)} = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} (N/V) < \infty \quad (\text{II-1.6})$$

akışkan yoğunluğuna eşit olduğundan (II-1.5) bağıntısı yardımıyla normalizasyon koşulunu

$$\rho^{(1)} = NP^{(1)} \quad (\text{II-1.7})$$

almak daha uygun olacaktır. Genel olarak, $P^{(n)}$ 'den daha uygun bir şekilde normalize olabilen

$$\rho^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)} \quad (\text{II-1.8})$$

dağılım fonksiyonu tanımlanabilir. Burada mümkün olanakların sayısını veren

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)\dots(N-n+1) \quad (\text{II-1.9})$$

faktörü $\rho^{(n)}$ ile $P^{(n)}$ arasındaki farkı belirtmektedir.

ii- Radyal Dağılım Funksiyonları (Çift Korelasyon Funksiyonları)

Atomlar arası etkileşmenin olmadığı yani $\Phi(r_1, \dots, r_N) = 0$ olduğu durumda (II-1.8) ve (II-1.9) bağıntıları yardımıyla

$$\rho^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{V^{N-n}}{V^N} \quad (\text{II-1.10})$$

olduğu görülebilir.

$\rho^{(2)}(r_1, r_2) dr_1 dr_2$ ifadesi rastgele seçilen bir sistemdeki, bir molekülün dr_1 'de diğerinde aynı zamanda dr_2 'de bulunma olasılığı olmak üzere, sıvı hal kuramının en önemli büyüklüğü olan $\rho^{(2)}(r_1, r_2)$ 'nin $\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = 0$ şartı altında

$$\rho^{(2)} = \frac{N(N-1)}{V^2} \quad (\text{II-1.11})$$

olduğu kolayca görülebilir. Genel olarak N/V partikül yoğunluğunu $\rho^{(1)} = \rho$ ile gösterirsek ve $N \rightarrow \infty$ durumunda (II-1.11) bağıntısından $\rho^{(2)} \rightarrow \rho^2$ olmaktadır. Atomlar arası kuvvetlerin varlığında ise

$$\rho^{(2)}(r_{12}) = \rho^2 g(r_{12}) \quad (\text{II-1.12})$$

yazılabilir. Buradaki $g(r_{12})$, radyal dağılım fonksiyonu olarak tanımlanmakta ve r_{12} nin çok büyük olduğu durumda $g(r_{12}) \rightarrow 1$ olmaktadır.

iii- En Büyük Bölüşüm Fonksiyonu

Çok bileşenli sistemlerin yapısal ve termodinamik özelliklerini incelemek için en büyük kanonik toplulukta çalışmamız gerekir. Bir sistemin N- tane atomu kapsama olasılığı, en büyük kanonik toplulukta

$$P_N = \frac{\exp[N\mu/k_B T] Q(N, V, T)}{Q_G} \quad (\text{II-1.13})$$

ile verilmektedir. Burada μ bileşenler arası kimyasal etkileşmeleri içeren kimyasal potansiyel, Q bölüşüm fonksiyonu ve Q_G ise en büyük bölüşüm fonksiyonudur. h Planck sabiti, M parçacığın kütlesi olmak üzere bölüşüm fonksiyonu

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi M k_B T)^{3N/2} Z \quad (\text{II-1.14})$$

ve en büyük bölüşüm fonksiyonu ise

$$Q_G = \sum_{\text{tüm } N} \exp[N\mu/k_B T] Q(N, V, T) \quad (\text{II-1.15})$$

olarak bilinmektedir. En büyük kanonik toplulukta n-tane taneciğin her birinin $d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_n$ hacim elemanlarının her birinde bulunma olasılığı

$$\varphi^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n$$

ve $\varphi_N^{(n)}$ kanonik topluluk dağılım fonksiyonuna karşılık gelmek üzere $\varphi^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ dağılım fonksiyonu

$$\varphi^{(n)} = \sum_{N \geq n} \varphi_N^{(n)} \cdot P_N \quad (\text{II-1.16})$$

denklemini ile verilmektedir. Böylece

$$\int \dots \int \varrho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n = \Sigma P^N \frac{N!}{(N-n)!} \quad (\text{II-1.17})$$

veya P^N ile daima ortalamaları tanımlayarak

$$\int \dots \int \varrho^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_n = \langle \frac{N!}{(N-n)!} \rangle \quad (\text{II-1.18})$$

normalizasyon koşulunu yazabiliriz. Bu koşulun en önemli bir özel hali olarak tek bileşenli bir akışkan için

$$\iint \varrho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \langle N(N-1) \rangle = \overline{N^2} - \bar{N} \quad (\text{II-1.19})$$

yazılabilir. Bundan başka

$$\int \varrho^{(1)}(r_1) d\vec{r}_1 = \bar{N} \quad (\text{II-1.20})$$

ve

$$\iint \varrho^{(1)}(\vec{r}_1) \varrho^{(1)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = (\bar{N})^2 \quad (\text{II-1.21})$$

olduğundan, (II-1.19) bağıntısından (II-1.21) bağıntısı çıkartılıp $\varrho^{(1)}(\vec{r}) = \varrho$ ve $\varrho^{(2)}(\vec{r}) = \varrho^{(2)}(r_{12})$ olduğu hatırlanırsa

$$V \int [\varrho^{(2)}(\vec{r}) - \varrho^2] d\vec{r} = \overline{N^2} - (\bar{N})^2 - \bar{N} \quad (\text{II-1.22})$$

bulunur. Uzun dalga boyu limitinde ($k \rightarrow 0$) $S(k)$ yapı faktörü

$$S(0) = 1 + \int [g(r) - 1] d\vec{r} \quad (\text{II-1.23})$$

ile verilmektedir. (II-1.22) ve (II-1.12) bağıntılarıyla yardımıyla

$$S(0) = 1 + \frac{\overline{N^2} - (\overline{N})^2 - \overline{N}}{V} = \frac{\overline{N^2} - (\overline{N})^2}{V} \quad (\text{II-1.24})$$

elde edilir.

Şimdi uzun dalga boyu limitinde yapı faktörünün kompressibiliteyle ilişkisini gösterelim.

(II-1.15) denkleminin her iki tarafını \overline{N} ile çarparsak

$$\overline{N} Q_G = \overline{N} \sum_N \exp(N\mu/k_B T) Q(N, V, T) = \sum_N N \exp(N\mu/k_B T) Q(N, V, T) \quad (\text{II-1.25})$$

eşitliği elde edilir. Bu denklemin sabit \overline{V} ve T de μ kimyasal potansiyeline göre türevini alırsak

$$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \right)_{V, T} Q_G + \overline{N} \sum_N (N/k_B T) \exp(N\mu/k_B T) Q(N, V, T) = \sum_N N (N/k_B T) \exp(N\mu/k_B T) Q(N, V, T) \quad (\text{II-1.26})$$

veya

$$\left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \right)_{V, T} = \frac{1}{k_B T} [\overline{N^2} - (\overline{N})^2] \quad (\text{II-1.27})$$

denklemini buluruz. Bu sonucu (II-1.24) denklemi ile birleştirirsek

$$S(0) = \frac{k_B T}{V} \left(\frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \right)_{V, T} \quad (\text{II-1.28})$$

elde edilir.

$$SdT - VdP + Nd\mu = 0 \quad (\text{II-1.29})$$

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

$$d\mu = \frac{V}{N} dP \quad (\text{II-1.30})$$

veya

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \rho} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \quad (\text{II-1.31})$$

denklemini yazılabilir. Fakat

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} = v \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T \quad (\text{II-1.32})$$

olduğundan (II-1.31) denklemini yardımıyla

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} = v \rho \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T \quad (\text{II-1.33})$$

bulunur. Diğer taraftan K_T izotermal kompressibilite

$$\frac{1}{K_T} = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = \rho \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \quad (\text{II-1.34})$$

ile tanımlanmaktadır. (II-1.28), (II-1.33) ve (II-1.34) denklemlerini birleştirirsek uzun dalga boyu limitinde $S(0)$ yapı faktörü K_T 'ye bağlayan

$$S(0) = k_B T K_T \quad (\text{II-1.35})$$

elde edilir.

(II-2) İYONİK SIVILARIN YAPISI VE YAPI FAKTÖRLERİ

Maddenin yapısının anlaşılmasında kullanılan deneysel yöntemler genellikle x-ışınları ve nötron difraksiyonu

yöntemleridir. x- ışını difraksiyonu ile sıvıların yapısının anlaşılmasında, ilk defa 1915 de, malzeme üzerine gönderilen x ışınlarının saçıldıktan sonra girişim yapabilmesi için iki atomun gözönüne alınması gerektiği ve sonuçta girişim örneğinin iki atomun bağıl konumuna veya $g(r)$ çift dağılım fonksiyonuna bağlı olduğu, Debye tarafından gösterilmiştir.

Sıvıların yapısının anlaşılmasında rol oynayan x-ışını şiddet örnekleri, teorik olarak $g(r)$ çift dağılım fonksiyonunun istatistik metodlarla hesap edilmesiyle tayin edilebilir. Fakat bu kanudaki en büyük ilerleme x-ışını (veya nötron) difraksiyonu verilerinin analizinden $g(r)$ 'yi elde etmek olmuştur.

Elektriksel olarak nötr olan ve iyonlardan oluşmuş sıvı sistemler genellikle iki iyon türünü veya bileşenini kapsarlar. En basit erimiş tuz iki bileşene sahiptir (örneğin erimiş NaCl). Böyle bir sistem üzerinde yapılan x ışınları difraksiyonu deneylerinden ortaya çıkan verilerin değerlendirilmesiyle iyonik bir akışkanın nasıl yapılandığı gösterilebilir.

Erimiş bir tuz üzerine gelen ve saçılan x ışınları dalga vektörleri sırasıyla \vec{k}_0 ve \vec{k}' ise \vec{r} konumunda Φ açısıyla saçılan x ışınları faz faktörü $e^{-i(\vec{k}' \cdot \vec{r} - \vec{k}_0 \cdot \vec{r})}$ ile ifade edilebilir. Saçılan x ışınlarının $I(\theta)$ saçılma şiddeti, α ve β tipi iyonik türlerden oluşan erimiş tuzun $S_{\alpha\beta}(k)$ kısmi yapı faktörlerinin fonksiyonu olarak ifade edilebilir. $S_{\alpha\beta}(k)$ kısmi yapı faktörleri, değişik tipteki

iyon çiftleri için $g_{\alpha\beta}(r)$ -çift dağılım fonksiyonlarının Fourier dönüşümleri olarak aşağıdaki gibi tanımlanırlar.²

$$S_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} + \rho \int_0^{\infty} [g_{\alpha\beta}(r) - 1] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{II-2.1})$$

Burada ρ birim hacim içerisindeki her bir türden iyonların sayısı olmak üzere $\rho = N/V$ dir. $\theta = \pi/2$ ve λ gelen x ışınları dalga boyu olmak üzere

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} |\vec{k}' - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta$$

dir. k 'nin çok büyük değerlerinde atomlar x ışınlarını birbirlerinden bağımsız olarak saçarlar ve bu durumda ($k \rightarrow \infty$) $S_{\alpha\beta} \rightarrow \delta_{\alpha\beta}$ yaklaşımı göz önüne alınır.

(II-2.1) bağıntısındaki $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ düzlem dalganın $\frac{\sin\vec{k}\vec{r}}{kr}$ olduğuna dikkat edilirse ve sıvı numunenin çok büyük olan yarı çapı R alınarak (II-2.1) bağıntısını küresel koordinatlar cinsinden ifade edersek $g_{\alpha\beta}(r)$ radyal dağılım fonksiyonu bir sıvı içerisinde izotropik olduğundan

$$S_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} + \rho \int_0^R [g_{\alpha\beta}(r) - 1] 4\pi r^2 \frac{\sin\vec{k}\vec{r}}{kr} dr \quad (\text{II-2.2})$$

olduğu görülür. $4\pi\rho g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr$ merkezdeki α tipi bir iyondan r uzaklığındaki dr kalınlığındaki küresel bir kabuğun iç kısmında β tipi bir iyonun bulunma olasılığıdır. (II-2.1) ve (II-2.2) bağıntılarının ters Fourier dönüşümleri sırasıyla

$$g_{\alpha\beta}(r) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{8\pi^3\rho} \int [S_{\alpha\beta}(k) - 1] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k} \quad (\text{II-2.3})$$

ve

$$g_{\alpha\beta}(r) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2\pi^2 r^3} \int [S_{\alpha\beta}(k) - 1] k \sin \vec{k} \vec{r} d\vec{k} \quad (\text{II-2.4})$$

olarak verilmektedir. Sistemden saçılan x ışınlarının I(θ) saçılma şiddeti

$$I(\theta) = N[f^2 - S_{++}(k) + f^2 - S_{--}(k) + 2f_+ f_- S_{+-}(k)] \quad (\text{II-2.5})$$

bağıntısı ile tanımlanmaktadır. Burada f₊ pozitif iyonlar için, f₋ de negatif iyonlar için saçılma faktörüdür.

iyonik yapı faktörlerinin özellikleri erimiş tuzlar için, Bhatia-Thornton tarafından sıvı alaşımlar için verilen yöntem benzerliğinden S_{αβ}(k) ların lineer kombinasyonları olarak ifade edilmektedir.

V hacmi içinde N tane atom olan bir binary sistem için kısmi yapı faktörleri genellikle

$$a_{\alpha\beta} = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^\infty [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin \vec{k} \vec{r}}{k r} r^2 dr \quad (\text{II-2.6})$$

şeklinde tanımlanır. Herhangi bir konsantrasyonda kısmi yapı faktörleri, uzun dalga boyu limitinde (k → 0), konsantrasyon dalgalanmaları arasındaki korelasyonu veren S₀₀(k → 0) yapı faktörlerine bağlı olarak

$$a_{11} = \theta - \frac{C}{1-C} + \left[\frac{1}{(1-C)^2} - \frac{2\delta}{1-C} + \delta^2 \right] S_{00} \quad (\text{II-2.7})$$

$$a_{22} = \theta - \frac{1-C}{C} + \left[\frac{1}{C^2} + \frac{2\delta}{C} + \delta^2 \right] S_{00} \quad (\text{II-2.8})$$

$$a_{21} = \theta + 1 + \left[-\frac{(2C-1)\delta}{C(1-C)} - \frac{1}{C(1-C)} + \delta^2 \right] S_{CC} \quad (\text{II-2.9})$$

bağıntıları ile verilmektedirler ve katyonlar arasındaki yapı faktörleri olarak bilinirler. ⁽¹¹⁾ K_T izotermal kompressibilite v_1 ve v_2 α ve β türünden iyonların atom başına kısmi molar hacimleri olmak üzere θ ve δ sıra ile

$$\theta = k_B T K_T \quad (\text{II-2.10})$$

$$\delta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial C} \right) = \frac{v_1 - v_2}{Cv_1 + (1-C)v_2} = \frac{N}{V} (v_1 - v_2) \quad (\text{II-2.11})$$

şeklinde tanımlanırlar. $S_{CC}(k \rightarrow 0)$ ise

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{CC}(k) = N k_B T / \left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \right)_{T,P,N} = \frac{C(1-C)}{1 + 2C(1-C)W/k_B T} \quad (\text{II-2.12})$$

veya

$$S_{CC}(k \rightarrow 0) = (1-C) / \beta \left(\frac{\partial \mu_{\pm 2}}{\partial C} \right)_{T,P,N} \quad (\text{II-2.13})$$

ile verilir. Burada W iki metal arasındaki değişme enerjisini ifade eder. ideal bir çözelti halinde $W=0$ olacağından

$$S_{CC}(k \rightarrow 0) = C(1-C) \quad (\text{II-2.14})$$

halini alır.

BÖLÜM III

ERİMİŞ ALKALİ-HALOJENÜR KARIŞIMLARININ TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN HESAPLARI

(III-1) ERİMİŞ TUZ KARIŞIMLARININ KİMYASAL POTANSİYELİ

Erimiş tuz karışımlarının kimyasal potansiyeli katı core ve coulomb etkileşme kısmı olmak üzere iki kısımdan oluşur. Bu durumda i. bileşenin kimyasal potansiyeli

$$\mu_i^{hc} = \mu_i^c + \mu_i^e \quad (III-1.1)$$

olarak yazılabilir. Burada μ_i^c i. bileşenin katı core katkı kısmı ve μ_i^e de coulomb katkı kısmıdır. F Helmholtz serbest enerjisi ile kimyasal potansiyeller arasındaki termodinamik bağıntılar

$$\mu_i^{hc} = \left(\frac{\partial F^{hc}}{\partial N_i} \right)_{v, T, N_j \neq i}, \quad \mu_i^c = \left(\frac{\partial F^c}{\partial N_i} \right)_{v, T, N_j \neq i} \quad (II-1.2)$$

olarak bilinir. (12)

Kimyasal potansiyellerin Coulomb katkı kısmının hesabı için

$$F^c = k_B T V \left[- \frac{\alpha^2}{4\pi} \left(\Gamma \sum_i \frac{q_i Z_i^2}{(1 + \Gamma \sigma_i)} + \frac{\pi}{2\Delta} \Omega P_n^2 \right) + \frac{\Gamma^3}{3\pi} \right] \quad (III-1.3)$$

serbest enerjisi kullanılır. Bu serbest enerji Coulomb etkileşmelerinden yola çıkan OKY çerçevesi içinde ilk defa Blum tarafından elde edilmiştir.

F^c , OKY parametreleri olan Γ , Ω , P_n , Δ ve N_i nin bir

fonksiyonu olduğundan (III-1.3) ifadesinin N_{\pm} ye göre kısmi türevleri aşağıdaki gibi elde edilebilir.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial F^c}{\partial N_{\pm}} \right)_{V, T, \sigma_{\pm}, N_{\neq \pm}} &= \left(\frac{\partial F^c}{\partial N_{\pm}} \right) + \left(\frac{\partial F^c}{\partial \Omega} \right) \left(\frac{\partial \Omega}{\partial N_{\pm}} \right) + \left[\left(\frac{\partial P_n}{\partial \Omega} \right) \left(\frac{\partial \Omega}{\partial N_{\pm}} \right) + \left(\frac{\partial P_n}{\partial N_{\pm}} \right) \right] \left(\frac{\partial F^c}{\partial P_n} \right) \\ &+ \left[\left(\frac{\partial F^c}{\partial P_n} \right) \left(\frac{\partial P_n}{\partial \Omega} \right) \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \Delta} \right) + \left(\frac{\partial F^c}{\partial \Omega} \right) \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \Delta} \right) + \left(\frac{\partial F^c}{\partial \Delta} \right) \right] \left(\frac{\partial \Delta}{\partial N_{\pm}} \right) \\ &+ \left\{ \left[\left(\frac{\partial P_n}{\partial \Gamma} \right) + \left(\frac{\partial P_n}{\partial \Omega} \right) \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \Gamma} \right) \right] \left(\frac{\partial F^c}{\partial P_n} \right) + \left(\frac{\partial F^c}{\partial \Omega} \right) \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \Gamma} \right) + \left(\frac{\partial F^c}{\partial \Gamma} \right) \right\} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial N_{\pm}} \right) \end{aligned} \quad (III-1.4)$$

(III-1.4) denklemindeki bütün türevleri

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_{\alpha} \frac{\varphi_{\alpha} \sigma^3_{\alpha}}{1 + \Gamma \sigma_{\alpha}} \quad (III-1.5)$$

$$\zeta_n = \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} (\sigma_{\alpha})^n \quad (III-1.6)$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \zeta_3 \quad (III-1.7)$$

$$P_{nT} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \frac{z_{\alpha} \sigma_{\alpha}}{1 + \Gamma \sigma_{\alpha}} \quad (III-1.8)$$

$$\Gamma = \frac{\alpha}{2} \left[\sum_{\alpha} \varphi_{\alpha} \left(z_{\alpha} - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma^2_{\alpha} P_n \right) / (1 + \Gamma \sigma_{\alpha}) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (III-1.9)$$

denklemlerinden hesaplandığında ve (III-1.4) de yerlerine konulduğunda

$$\mu_{\pm}^c = - \frac{\alpha^2}{4\pi\beta(1+\Gamma\sigma_{\pm})} \left[\Gamma Z^2_{\pm} - \frac{2}{3} \left(\frac{\pi P_n}{2\Delta} \right)^2 \sigma^2_{\pm} + \frac{\pi}{\Delta} P_n \sigma_{\pm} z_{\pm} \right]$$

$$+ \frac{1}{3} \left(\frac{\pi P_n}{2 \Delta} \right)^2 \Gamma \sigma^4 \right] \quad (\text{III-1.10})$$

bağıntısı elde edilir. Diğer taraftan kimyasal potansiyelin katı core kısmı ise,

$$p^{nc} = \frac{6}{\pi \beta} \left(\frac{\zeta_0 \zeta_3}{\Delta} + \frac{3 \zeta^3}{\Delta^2} + \frac{3 \zeta_1 \zeta_2}{\Delta^2} \right) \quad (\text{III-1.11})$$

virial basınç ifadesinin kullanılmasıyla

$$\begin{aligned} \mu_1^{nc} = & \frac{\mu_{1e}}{k_B T} - \ln \Delta + \frac{3 \sigma_1 \zeta_2}{\Delta} + \left(\frac{3 \zeta_1}{\Delta} + \frac{9 \zeta^2}{\Delta \zeta_3} + \frac{9 \zeta^2 \ln \Delta}{\zeta^2 \sigma} \right) \sigma^2 \\ & + \left(\frac{\zeta_0}{\Delta} + \frac{3 \zeta_1 \zeta_2}{\Delta^2} + \frac{3 \zeta^3}{\Delta^2 \zeta_3} - \frac{6 \zeta^3}{\zeta^2 \sigma \Delta} - \frac{6 \zeta^3 \ln \Delta}{\zeta^3 \sigma} \right) \sigma^3 \end{aligned} \quad (\text{III-1.12})$$

şeklinde elde edilir. (III-1.11) bağıntısı OKY çerçevesinde nötr katı küreler karışımından ortaya çıkar ve serbest enerji ile basınç arasındaki

$$F = - \int P(V) dV + s b t \quad (\text{III-1.13})$$

bağıntısı kullanılır. (III-1.12) bağıntısındaki μ_{1e} ideal karışımın kimyasal potansiyelini temsil eder ve

$$\mu_1^{e1} = \epsilon^{\circ 1} + k_B T \log \frac{N_1 k_B T}{V} \quad (\text{III-1.14})$$

ile verilir.

Yukarıda açıklanmış olan kimyasal potansiyeller(14) hesaplarımızda kullanacağımız OKY nin önemli sonuçlarıdır.

(III-2) UZUN DALGA BOYU LİMİTİNDE KONSANTRASYON YAPI
-KONSANTRASYON FAKTÖRÜNÜN HESABI

Hesaplarımız için iki bileşenli tuz karışımının $\mu_{\pm 2}$ kimyasal potansiyelini ve (II-2.13) bağıntısını kullanırız. Tuzların kimyasal potansiyelinin konsantrasyona göre türevini

$$\frac{\partial \mu_{\pm 2}}{\partial C} = \frac{\partial \mu_{\pm 2}}{\partial C} \Big|_{T,P} + \frac{\partial \mu_{\pm 2}}{\partial C} \Big|_{T,P} \quad (\text{III-2.1})$$

olarak yazılabilir.

İlgilendiğimiz $(\text{KCl})_C - (\text{CaCl}_2)_{1-C}$ sistemi için karışım en genel halde $\text{K}, \text{Ca}, \text{Cl}, \text{CaCl}_2$ olmak üzere dört iyon içerdiğinden konsantrasyona göre kısmi türevi

$$\frac{\partial}{\partial C} = \frac{\partial}{\partial N_1} \frac{\partial N_1}{\partial C} + \frac{\partial}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial C} + \frac{\partial}{\partial N_3} \frac{\partial N_3}{\partial C} + \frac{\partial}{\partial N_4} \frac{\partial N_4}{\partial C} \quad (\text{III-2.2})$$

bağıntısıyla hesaplanabilir. Burada

$$N_1 = (1-C)N_{\text{top}} \quad (\text{III-2.3})$$

$$N_2 = (1-x)CN_{\text{top}} \quad (\text{III-2.4})$$

$$N_3 = (1+C-4xC)N_{\text{top}} \quad (\text{III-2.5})$$

$$N_4 = CxN_{\text{top}} \quad (\text{III-2.6})$$

ile ifade edilir. Bu durumda (III-2.2) bağıntısı

$$\frac{\partial}{\partial C} = N_{\text{top}} \left[- \frac{\partial}{\partial N_1} + (1-x) \frac{\partial}{\partial N_2} + (1-4x) \frac{\partial}{\partial N_3} + x \frac{\partial}{\partial N_4} \right] \quad (\text{III-2.7})$$

halini alır.

(III-2.1) bağıntısındaki konsantrasyona göre türevin katı core ve coulomb katkı kısmı, sırasıyla

$$\frac{\partial \mu}{\partial C} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial C} \right)_{T, \sigma_1, Z_1} + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right) \left(\frac{\partial V}{\partial C} \right) \quad (\text{III-2.8})$$

ve

$$\frac{\partial V}{\partial C} = \left[- \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right) / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) \right]_C \quad (\text{III-2.9})$$

bağıntılarının ve (III-2.7) bağıntısının kullanılmasıyla

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial C} \right)_{T,P} = & N_{top} \left[(1-x) \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N_2} \right) - \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N_1} \right) + (1-4x) \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N_3} \right) \right. \\ & \left. + x \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N_4} \right) \right] - v_{e2} \left[(1-x) \left(\frac{\partial \rho_{e2}}{\partial N_2} \right) - \left(\frac{\partial \rho_{e2}}{\partial N_1} \right) + (1-4x) \left(\frac{\partial \rho_{e2}}{\partial N_3} \right) + \left(\frac{\partial \rho_{e2}}{\partial N_4} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{III-2.10})$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial C} \right)_{T,P} = & N_{top} \left[(1-x) \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N_2} \right) - \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N_1} \right) + (1-4x) \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N_3} \right) \right. \\ & \left. + x \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N_4} \right) \right] - v_{e2} \left[(1-x) \left(\frac{\partial \rho_{e2}}{\partial N_2} \right) - \left(\frac{\partial \rho_{e2}}{\partial N_1} \right) + (1-4x) \left(\frac{\partial \rho_{e2}}{\partial N_3} \right) + \left(\frac{\partial \rho_{e2}}{\partial N_4} \right) \right] \end{aligned} \quad (\text{III-2.11})$$

(III-2.10) ve (III-2.11) bağıntısındaki kimyasal potansiyellerin $N_\lambda (\lambda=1,2,3,4)$ ya göre türevleri

$$\left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N_\lambda} \right) = \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial \mu_{e2}} \right) \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial N} \right) + \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial \zeta_0} \right) \left(\frac{\partial \zeta_0}{\partial N_\lambda} \right) + \left(\frac{\partial \mu_{e2}}{\partial \zeta_1} \right) \left(\frac{\partial \zeta_1}{\partial N_\lambda} \right)$$

$$+\left(\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{=2}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_2}}\right)\left(\frac{\overset{nc}{\partial\zeta_2}}{\overset{nc}{\partial N_\lambda}}\right)+\left(\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{=2}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_3}}\right)\left(\frac{\overset{nc}{\partial\zeta_3}}{\overset{nc}{\partial N_\lambda}}\right) \quad (\text{III-2.12})$$

ve

$$\left(\frac{\overset{c}{\partial\mu_{=2}}}{\overset{c}{\partial N_\lambda}}\right)=\left(\frac{\overset{c}{\mu_{=2}}}{\overset{c}{\partial\Gamma}}\right)\left(\frac{\overset{c}{\partial\Gamma}}{\overset{c}{\partial N_\lambda}}\right)+\left(\frac{\overset{c}{\partial\mu_{=2}}}{\overset{c}{\partial\Delta}}\right)\left(\frac{\overset{c}{\partial\Delta}}{\overset{c}{\partial N_\lambda}}\right)+\left(\frac{\overset{c}{\partial\mu_{=2}}}{\overset{c}{\partial P_n}}\right)\left(\frac{\overset{c}{\partial P_n}}{\overset{c}{\partial N_\lambda}}\right) \quad (\text{III-2.13})$$

olarak hesaplanabilir. İkinci tuz CaCl_2 alınırsa kimyasal potansiyeller aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\overset{nc}{\mu_{=2}}=\overset{nc}{\mu_{\text{Ca}}}+2\overset{nc}{\mu_{\text{Cl}}} \quad (\text{III-2.14})$$

ve

$$\overset{c}{\mu_{=2}}=\overset{c}{\mu_{\text{Ca}}}+2\overset{c}{\mu_{\text{Cl}}} \quad (\text{III-2.15})$$

(III-2.12) ve (III-2.13) bağıntıları (III-2.14) ve (III-2.15) bağıntılarına göre düzenlenirse

$$\begin{aligned} \frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Ca}}}+2\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Cl}}}}{\overset{nc}{\partial N}} &= \frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Ca}}}}{\overset{nc}{\partial\mu^{\pm\text{Ca}}}}+2\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Cl}}}}{\overset{nc}{\partial\mu^{\pm\text{Cl}}}} \\ &+\left(\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Ca}}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_0}}+2\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Cl}}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_0}}\right)\frac{\overset{nc}{\partial\zeta_0}}{\overset{nc}{\partial N_\lambda}}+\left(\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Ca}}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_1}}+2\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Cl}}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_1}}\right)\frac{\overset{nc}{\partial\zeta_1}}{\overset{nc}{\partial N_\lambda}} \\ &+\left(\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Ca}}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_2}}+2\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Cl}}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_2}}\right)\frac{\overset{nc}{\partial\zeta_2}}{\overset{nc}{\partial N_\lambda}}+\left(\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Ca}}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_3}}+2\frac{\overset{nc}{\partial\mu_{\text{Cl}}}}{\overset{nc}{\partial\zeta_3}}\right)\frac{\overset{nc}{\partial\zeta_3}}{\overset{nc}{\partial N_\lambda}} \end{aligned} \quad (\text{III-2.16})$$

$$\frac{\overset{c}{\partial\mu_{\text{Ca}}}+2\overset{c}{\partial\mu_{\text{Cl}}}}{\overset{c}{\partial N}}=\left(\frac{\overset{c}{\partial\mu_{\text{Ca}}}}{\overset{c}{\partial\Gamma}}+2\frac{\overset{c}{\partial\mu_{\text{Cl}}}}{\overset{c}{\partial\Gamma}}\right)\frac{\overset{c}{\partial\Gamma}}{\overset{c}{\partial N}}$$

$$+ \left(\frac{\partial \mu_{c2}}{\partial \Delta} + 2 \frac{\partial \mu_{c1}}{\partial \Delta} \right) \frac{\partial \Delta}{\partial N_{\lambda}} + \left(\frac{\partial \mu_{c2}}{\partial P_n} + 2 \frac{\partial \mu_{c1}}{\partial P_n} \right) \frac{\partial P_n}{\partial N_{\lambda}} \quad (\text{III-2.17})$$

bağıntılarından N_{λ} ya göre türevler hesaplanabilir.

iyonların kısmi hacimleri

$$v_{\pm} = \left. \frac{\partial V}{\partial N_{\pm}} \right|_{T, P, N_j} = - \left. \frac{\partial P}{\partial N_{\pm}} \right|_{V, T, N_j, \sigma_i, z_i} \bigg/ \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T, N_j, \sigma_i, z_i} \quad (\text{III-2.18})$$

formülü ile hesaplanır. Buradaki σ_{\pm} iyon çapı ve Z_{\pm} elektrovalensi daima sabittir.

Bir molekül tuzun kısmi hacmi ise

$$v_{\pm 1} = - \left[\left. \frac{\partial P}{\partial N_{\pm}} \right|_{N_3, N_2} + \left. \frac{\partial P}{\partial N_{\pm}} \right|_{N_1, N_2} \right] \bigg/ \left. \frac{\partial P}{\partial V} \right|_{T, N_1, N_2, N_3} \quad (\text{III-2.19})$$

bağıntısından bulunur. Burada $i=1,2$, $j=1,2$ ve $i \neq j$ dir. Çünkü iki bileşenli tuz karışımlarında moleküllerin kısmi hacimleri

$$v_{\pm 1}(C) = v_{\pm}(C) + v_{\pm 2}(C) \quad i=1,2 \quad (\text{III-2.20})$$

ile verilirler. (III-2.10) ve (III-2.11) bağıntılarındaki $v_{\pm 2}$ ikinci bileşenin kısmi hacmi (III-2.19) bağıntısına göre yazılırsa

$$v_{\pm 2} = - \left[\left. \frac{\partial P^{hc}}{\partial N_{\pm}} \right|_{N_3, N_2} + \left. \frac{\partial P^{hc}}{\partial N_{\pm}} \right|_{N_2, N_3} + \left. \frac{\partial P^{ae}}{\partial N_{\pm}} \right|_{N_3, N_2} + \left. \frac{\partial P^{ae}}{\partial N_{\pm}} \right|_{N_2, N_3} \right] \bigg/ \left[\left. \frac{\partial P^{hc}}{\partial V} \right|_{N_1, N_2, N_3} + \left. \frac{\partial P^{ae}}{\partial V} \right|_{N_1, N_2, N_3} \right]$$

$$\left. + \frac{\partial P^e}{\partial V} (N_1, N_2, N_3) \right] \quad (\text{III-2.21})$$

olarak elde edilir. Burada

$$P^e = \frac{k_B T}{v} (2 + C - 4 \times C) = \frac{k_B T}{V} (N_1 + N_2 + N_3 + N_4) \quad (\text{III-2.22})$$

$$P^e = -k_B T \left(\frac{\Gamma^3}{3\pi} + \frac{\alpha^2}{8\Delta^2} P^2 \right) \quad (\text{III-2.23})$$

$$P^{he} = \frac{6k_B T}{\pi \Delta^2} (3 \zeta_1 \zeta_2 + 3 \zeta_2^3 + \zeta_0 \zeta_3 \Delta) \quad (\text{III-2.24})$$

ile verilirler.

Ayrıca hesaplarımızda

$$\frac{C_1}{v} = \frac{N_1}{V}, \quad v = C v_1 + (1-C) v_2 \quad (\text{III-2.25})$$

eşitlikleride kullanıldı.

(III-3) HACIM VARYASTONU VE KOMPRESSİBİLİTE

Hacim varyasyonu

$$\delta = - \frac{1}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial N_2} \right)_{T, P, N_1} - \left(\frac{\partial V}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_2} \right] \quad (\text{III-3.1})$$

olarak ifade edilir.

izotermal kompressibilite ise

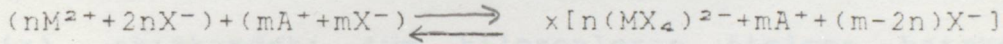
$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)^{-1} \quad (\text{III-3.2})$$

olarak tanımlanır.

BÖLÜM IV

(IV-1) İYONİK MODEL

Yakın bir zamanda Akdeniz ve Tosi⁽⁶⁾ taprak alkali (M) ve alkali (A) metallerinin halojenlerle (X) yaptıkları (MX₂) ve (AX) sistemlerinin (MX₂)₀- (AX)₁₋₀ şelindeki sıvı karışımları için bir iyonik model önermişlerdir. Burada M divalent katyonu, A alkali iyonu, X halojen iyonu temsil etmektedir. İyonik modele göre x bilinmeyen konsantrasyon parametresi olmak üzere (0<x<1) MX₂ ve AX arasındaki reaksiyon aşağıdaki gibi kabul edilmektedir.



$$+ (1-x)[nM^{2+} + mA^{+} + (2n+m)X^{-}] \quad (IV-1.1)$$

Burada (MX)₂²⁻ tetrahedral kompleksi temsil etmek üzere, dört tip iyondan oluşan iki bileşenli bir karışım göz önüne alınmaktadır. $C = \frac{n}{n+m}$, (MX₂) bileşeninin molar konsantrasyonunu göstermek üzere (MX₂)₀- (AX)₁₋₀ sistemini meydana getiren iyonların molar konsantrasyonları (IV-1.1) i göz önüne alarak

$$(i) \quad C_{(MX_4)^{2-}} = xC \quad (IV-1.2.a)$$

$$(ii) \quad C_A = 1 - C \quad (IV-1.2.b)$$

$$(iii) \quad C_X = 1 + C - 4xC \quad (IV-1.2.c)$$

$$(iv) \quad C_{M_2} = C - xC \quad (IV-1.2.d)$$

olarak elde edilmektedir.

x'in değişiminde sistemin Helmholtz serbest enerjisi F, serbest iyonlardan oluşan sistemin serbest enerjisine kıyasla azaldığında kompleks iyonlar oluşmakta ve sistemde bir kompleks kararlılık göstermektedirler.

Bu modelde Helmholtz serbest enerjisi F, sabit V, T ve C de minimize edilerek bulunan x_{denge} değerlerinden denge konsantrasyonları belirlenir ve buradan sistemin denge durumundaki termodinamik özellikleri hesaplanır. Helmholtz serbest enerjisi

$$F = xCf_c - TS_M(x) + F_t(x) + F_{ex}(x) \quad (IV-1.3)$$

ile verilmektedir. Burada S_M ideal karışma entropisi, $F_t(x)$ akışkandaki tüm bileşenlerin öteleme hareketlerinden ortaya çıkan serbest enerji, F_{ex} bileşenler arası etkileşmeden doğan fazladan serbest enerji, f_c ise kompleks iyonların bağlanma enerjisidir.

(IV-1.2) denklemi ayrıca F_{id} ideal enerji katkısı ile F_{ex} fazladan serbest enerji katkısının toplamı şeklinde düşünülmekte yazılabilir. Ideal karışma katkısı

$$F_{id} = xCV_c + k_B T [xC \log(xC) + (1-C) \log(1-C) + (1+C-4xC) \log(1+C-4xC) + (C-xC) \log(C-xC) \log(C-xC) - (2+C-4xC)] - k_B T \left[xC \log \left[v \left(\frac{2\pi m_M x k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + (1-C) \log \left[v \left(\frac{2\pi m_A k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + (1+C-4xC) \log \left[v \left(\frac{2\pi m_X k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + (1-x)C \log \left[v \left(\frac{2\pi m_k k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right] - k_B T x C \log \left[\frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\epsilon r} \right)^{3/2} \right] + 9 k_B T x C \log \left(\frac{h}{k_B T} \right) \quad (IV-1.4)$$

ile verilmektedir. Bu bağıntıdaki kompleks iyonların iç enerjilerini gösteren V_c Coulomb katkısı, r_{MX} kompleks iyon içerisindeki M-X mesafesi olmak üzere

$$V_c = \left[-8 + 6 \left(\frac{3}{8} \right)^{2/3} \right] \frac{e^2}{r_{MX}} \quad (IV-1.5)$$

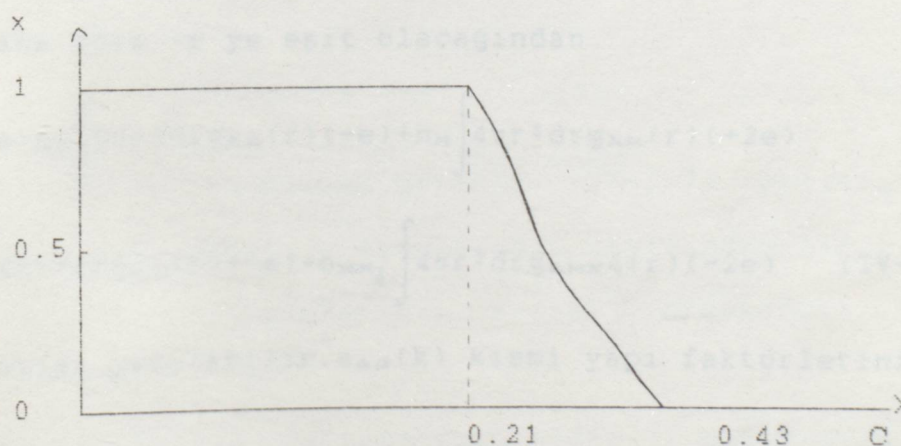
bağıntısıyla hesaplanmaktadır.

Tablo(IV-1.1) de bu çalışmada incelenen sistem için kullanılan gerekli parametreler gösterilmiştir. ($\sigma(A^\circ)$, $V(A^3/\text{molekül})$)

T(°K)	σ_M	σ_A	σ_X	σ_{MX4}	V_{MX2}	V_{AX}
1083	2.53	2.66	3.0	6.8561	89.0118	82.216

Tablo(IV-1.1) : $CaCl_2-KCl$ sistemi için gerekli parametreler

Sekil(IV-1.1) de incelediğimiz sistem için kompleks stabilite x_{denge} değerlerinin C ile değişimi gösterilmektedir.



Sekil(IV-1.1)

Sekil(IV-1.1) den de görüldüğü gibi sistem $C=0.21$ değerine kadar kompleks kararlılık ($x=1$) göstermekte ve bu

değerden sonra kompleks iyonlar hızla ayrışarak $C=0.43$ de $X=0$ olarak sistem tamamen serbest iyonlardan oluşan sisteme dönüşmektedir. Bu çalışmada sistemin tamamen kompleks kararlı olduğu ($x=1$ ve $0 \leq C \leq 0.21$) durum ele alınmıştır.

(IV-2) $(MX_2)_O-(AX)_1-O$ SISTEMI İÇİN KISMI YAPI FAKTÖRLERİ

Erimiş alkali halojenür karışımlarının altı kısmi yapı faktörü vardır. Bunların üçü uzun dalga boyu limitinde herhangi bir konsantrasyonda Bhatia ve Thornton tarafından verilen sistemin temel yapı faktörleri olan a_{AA} , $a_{MX_4MX_4}$, a_{AMX_4} kısmi yapı faktörleridir. Bu kısmi yapı faktörleri kısım (II-2) de sırasıyla a_{11} , a_{22} , a_{12} olarak gösterilmiştir.

A^+ , M^{2+} , X^- , $(MX_4)^{2-}$ iyonlarını içeren $(MX_2)_O-(AX)_1-O$ karışımında merkezde A^+ iyonu ve onun etrafında A^+ , M^{2+} , X^- , $(MX_4)^{2-}$ iyonları olacak şekilde düşünersek, bu iyon etrafındaki iyonların yüklerinin toplamı elektronötürlük şartına göre $-e$ ye eşit olacağından

$$-e = n_A \int 4\pi r^2 dr g_{AA}(r)(+e) + n_M \int 4\pi r^2 dr g_{AM}(r)(+2e) + n_X \int 4\pi r^2 dr g_{AX}(r)(-e) + n_{MX_4} \int 4\pi r^2 dr g_{AMX_4}(r)(-2e) \quad (IV-2.1)$$

bağıntısı yazılabilir. $a_{\alpha\beta}(k)$ kısmi yapı faktörlerinin

$$a_{\alpha\beta} = 1 + n \int_0^\infty 4\pi r^2 dr [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \quad (IV-2.2)$$

bağıntısı ile verildiğini biliyoruz. Bu bağıntı

$$n \int 4\pi r^2 dr g_{\alpha\beta}(r) = a_{\alpha\beta} + n \int 4\pi r^2 dr - 1$$

şeklinde düzenlenerek (IV-2.1) de yerine konursa

$$C_{\alpha\beta\alpha\alpha} = C_{\beta\beta\beta\beta} + 2C_{\alpha\beta\alpha\beta} - 2C_{\alpha\alpha\alpha\alpha} - 1 \quad (IV-2.3)$$

bağıntısı elde edilir.

Merkezde M^{2+} iyonunu düşündüğümüzde

$$C_{\alpha\beta\alpha\alpha} = C_{\beta\beta\beta\beta} + 2C_{\alpha\beta\alpha\beta} - 2C_{\alpha\alpha\alpha\alpha} - 2 \quad (IV-2.4)$$

benzer olarak $(MX_4)^{2-}$ için

$$C_{\alpha\beta\alpha\alpha} = C_{\beta\beta\beta\beta} + 2C_{\alpha\beta\alpha\beta} - C_{\alpha\alpha\alpha\alpha} - 2 \quad (IV-2.5)$$

son olarak X^- iyonu için ise

$$C_{\alpha\beta\alpha\alpha} = C_{\beta\beta\beta\beta} + 2C_{\alpha\beta\alpha\beta} - 2C_{\alpha\alpha\alpha\alpha} - 1 \quad (IV-2.6)$$

bağıntıları elde edilebilir.

Ayrıca sistemin kısa mesafe düzeninin bir ölçümünü veren

$$\Delta N_{\alpha}^{\beta} = C_{\alpha} (a_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha}) \quad (IV-2.7)$$

bağıntısının da tanımlamak gerekir. (IV-2.7) bağıntısı bir β iyonu etrafındaki α iyonlarının sayısından bir α iyonu etrafındaki α iyonlarının sayısı arasındaki farkı vermektedir.

$(MX_2)_O - (AX)_1 - O$ sistemi için (IV-2.7) bağıntısını

$$N_{\alpha}^{MX_4} = C_{\alpha} (a_{\alpha MX_4} - a_{\alpha\alpha}) \quad (IV-2.8.a)$$

$$\Delta N_{Mx4}^A = C_{Mx4} (a_{Mx4A} - a_{Mx4Mx4}) \quad (IV-2.8.b)$$

$$\Delta N_x^A = C_x (a_{xA} - a_{xx}) \quad (IV-2.8.c)$$

$$\Delta N_A^x = C_A (a_{Ax} - a_{AA}) \quad (IV-2.8.d)$$

$$\Delta N_M^x = C_M (a_{Mx} - a_{MM}) \quad (IV-2.8.e)$$

$$\Delta N_x^M = C_x (a_{xM} - a_{xx}) \quad (IV-2.8.f)$$

$$\Delta N_x^{Mx4} = C_x (a_{xMx4} - a_{xx}) \quad (IV-2.8.g)$$

$$\Delta N_{Mx4}^x = C_{Mx4} (a_{Mx4x} - a_{Mx4Mx4}) \quad (IV-2.8.h)$$

$$\Delta N_M^{Mx4} = C_M (a_{MMx4} - a_{MM}) \quad (IV-2.8.i)$$

$$\Delta N_{Mx4}^M = C_{Mx4} (a_{Mx4M} - a_{Mx4Mx4}) \quad (IV-2.8.j)$$

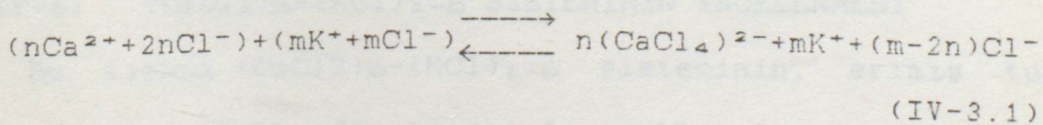
$$\Delta N_A^M = C_A (a_{AM} - a_{AA}) \quad (IV-2.8.k)$$

$$\Delta N_M^A = C_M (a_{MA} - a_{MM}) \quad (IV-2.8.l)$$

bağıntıları şeklinde düzenlemek mümkündür.

(IV-3) $(CaCl_2)_0 - (KCl)_1 - 0$ SİSTEMİNİN KOMPLEX KARARLI OLDUĞU DURUMDAKİ KİSMİ YAPI FAKTÖRLERİ

$(CaCl_2)_0 - (KCl)_1 - 0$ sisteminin kompleks kararlı olduğu durumda $CaCl_2$ ile KCl arasındaki reaksiyon



şeklinde gösterilir ve $(CaCl_4)^{2-}$, K^{+} , Cl^{-} iyonlarının konsantrasyonları ise sırayla C , $(1-C)$ ve $(1-3C)$ olmakta-

dir. İnceleme için verilen ΔN_k büyüklükleri için verilen
 $(CaCl_2)_0-(KCl)_{1-0}$ sistemi için kompleks kararlılık du-
rumunda kısmi yapı faktörlerini elde ederken merkezde
 Ca^{2+} iyonunun bulunabileceğini düşünemeyiz. ($X=1$, $C_{Ca}=(1-x)C$,
 $C_{KCl}=0$) Bu durumda kısım (IV-1) de elde edilen kısmi
yapı faktörleri ilgilendiğimiz sistem için düzenlenecek
olursa

$$C_{Ca}a_{Ca} = C_K a_{KCl} - 2C_{Ca}a_{Ca}^4 a_{KCl} a_{Ca}^4 + 1 \quad (IV-3.2)$$

$$C_{Ca}a_{Ca}^4 a_{Ca} = C_K a_{Ca} a_{Ca}^4 - 2C_{Ca}a_{Ca}^4 a_{Ca} a_{Ca}^4 a_{Ca}^4 - 2 \quad (IV-3.3)$$

$$C_{Ca}a_{Ca} a_{Ca} = C_K a_{Ca} a_{Ca} - 2C_{Ca}a_{Ca}^4 a_{Ca} a_{Ca}^4 - 1 \quad (IV-3.4)$$

bağıntıları elde edilir. (IV-2.8.a,b...1) bağıntılarında
 $CaCl_2-KCl$, $x=1$ sistemi için düzenlenirse

$$\Delta N_k = C_K (a_{Ca} a_{Ca} - a_{KCl}) \quad (IV-3.5.a)$$

$$\Delta N_{Ca} = C_{Ca} a_{Ca}^4 (a_{Ca} a_{Ca}^4 - a_{Ca} a_{Ca}^4 a_{Ca}^4) \quad (IV-3.5.b)$$

$$\Delta N_{Ca} = C_{Ca} (a_{Ca} a_{Ca} - a_{Ca} a_{Ca}) \quad (IV-3.5.c)$$

$$\Delta N_k = C_K (a_{Ca} a_{Ca} - a_{KCl}) \quad (IV-3.5.d)$$

$$\Delta N_{Ca} = C_{Ca} (a_{Ca} a_{Ca}^4 - a_{Ca} a_{Ca}) \quad (IV-3.5.e)$$

$$\Delta N_{Ca} = C_{Ca} a_{Ca}^4 (a_{Ca} a_{Ca}^4 a_{Ca} - a_{Ca} a_{Ca}^4 a_{Ca}^4) \quad (IV-3.5.f)$$

bağıntıları elde edilir.

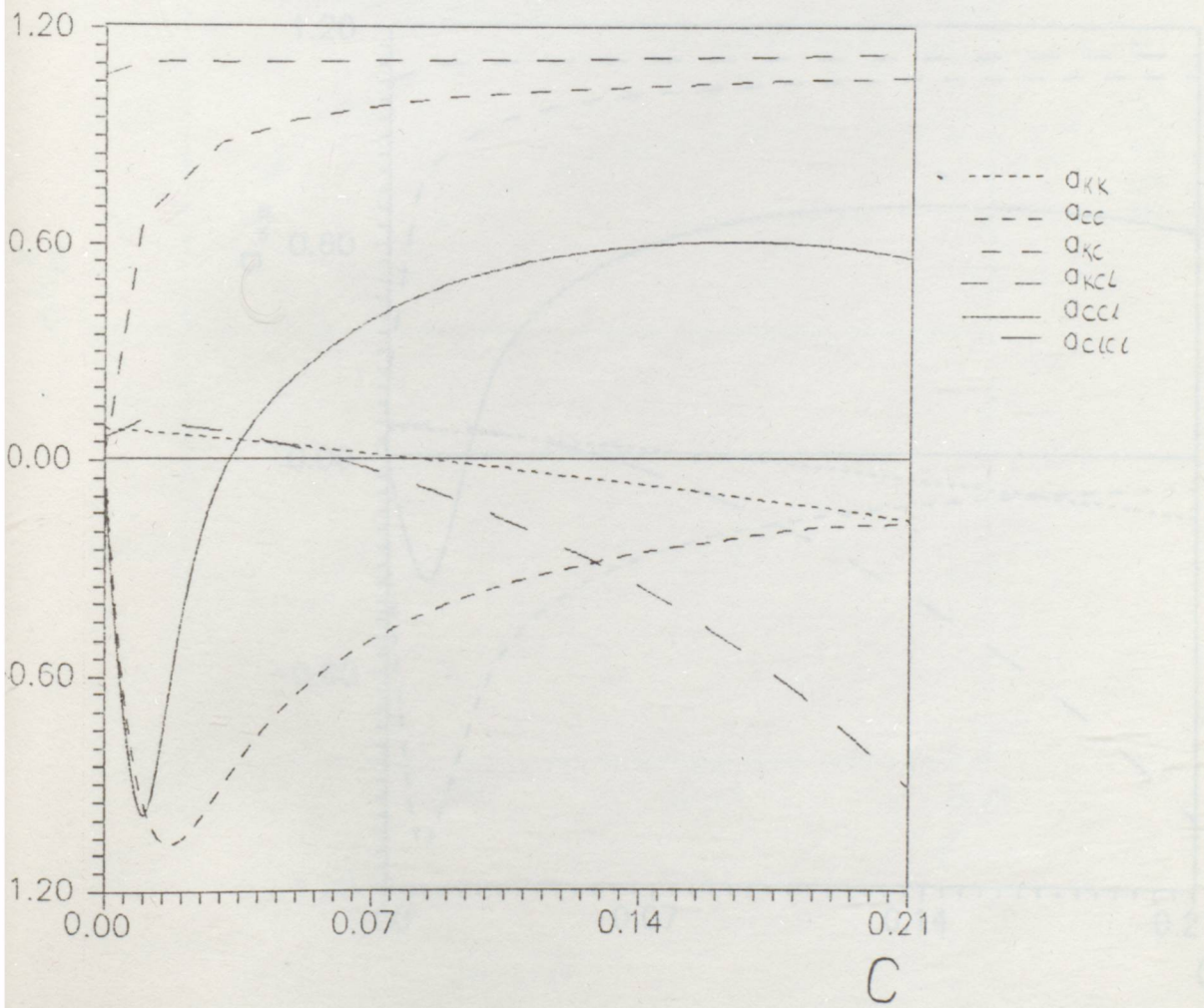
(IV-4) $(CaCl_2)_0-(KCl)_{1-0}$ SİSTEMİNİN İNCELENMESİ

Bu kısımda $(CaCl_2)_0-(KCl)_{1-0}$ sisteminin, erimiş tuz
karışımları hakkında ayrıntılı açıklamalar veren, a_{Ca}
kısmi yapı faktörleri ve sistemdeki kısa mesafe düzeni

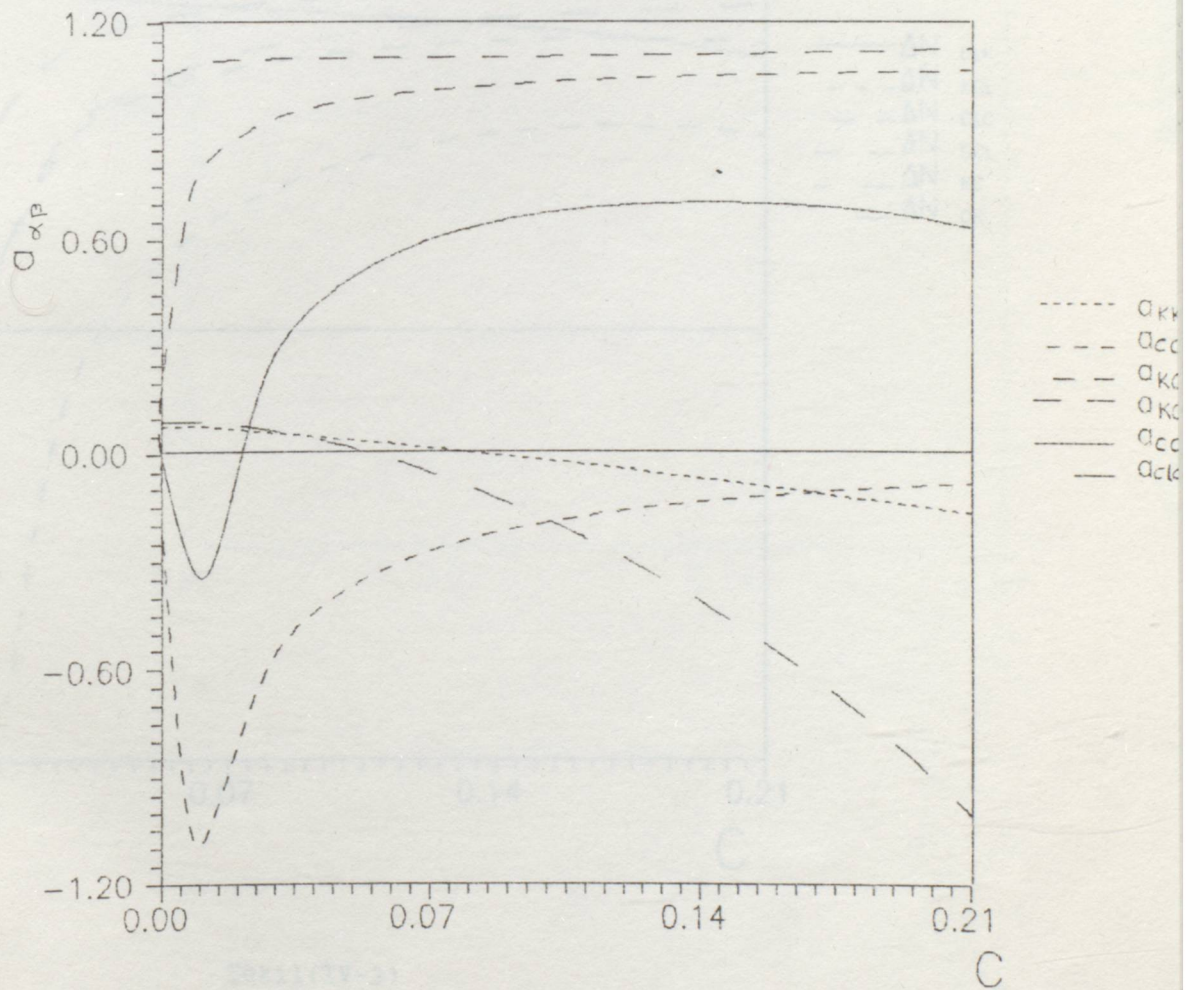
hakkında bilgi veren $\Delta N_{\alpha}^{\beta}$ büyüklükleri için şekiller yardımıyla teorik ve deneysel sonuçların değerlendirilmesi yapılacaktır.

Kısım (IV-3) den $a_{\alpha\beta}$ ve N_{α}^{β} lar için elde edilen analitik sonuçların, Akdeniz ve Tosi iyonik model parametrelerini kullanarak bilgisayara uygulanması ile bulunan teorik sonuçların eğrileri şekil(IV-1) ve şekil(IV-3) de görülmektedir.

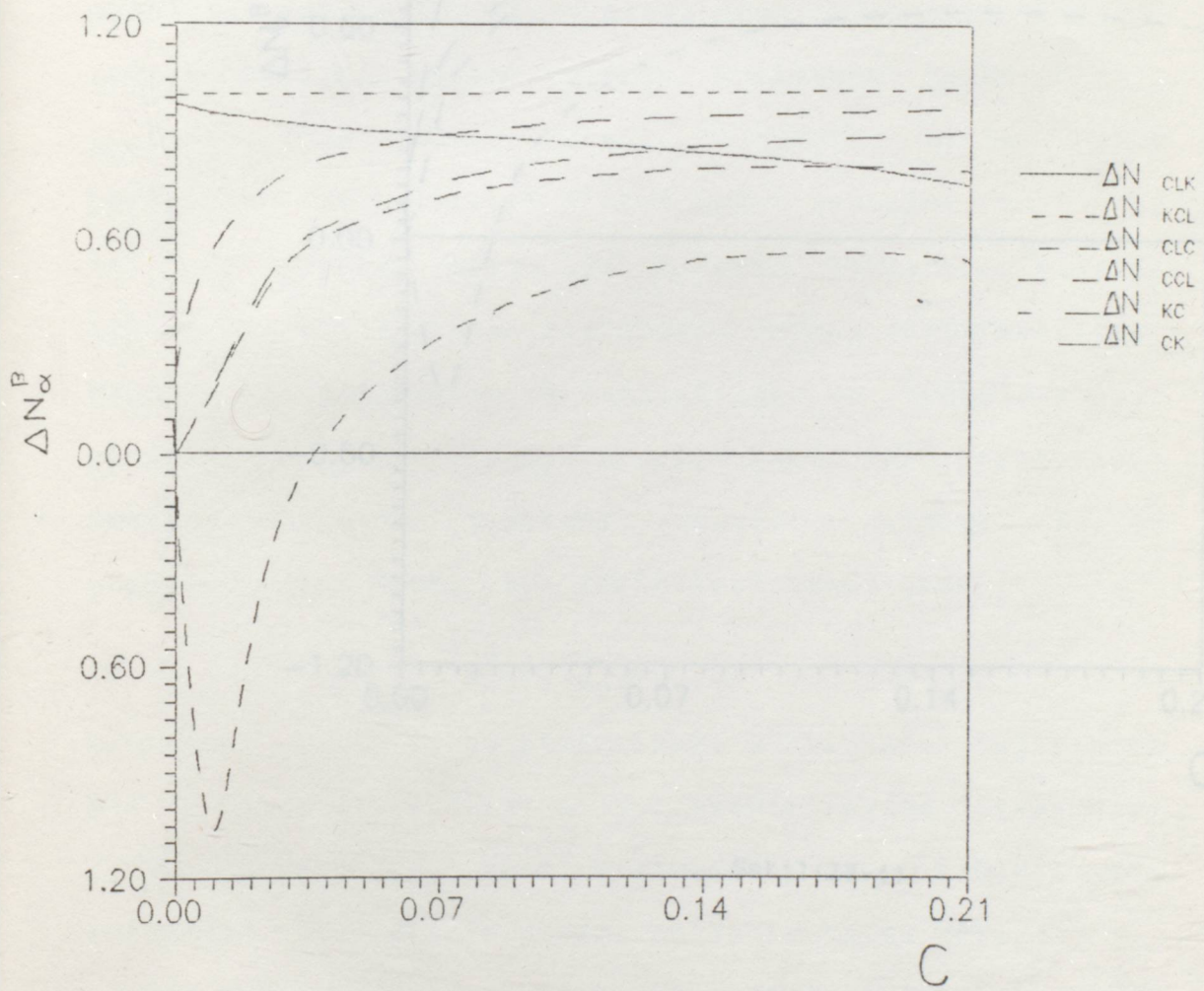
Şekil(IV-2) ve Şekil(IV-4) de ise deneysel etkileşme parametrelerini kullanarak hesapladığımız S_{∞} konsantrasyon-konsantrasyon yapı faktörüyle bulduğumuz yarı deneysel sonuçların eğrileri görülmektedir. Ayrıca Ek 'de hem deneysel hemde teorik nümerik değerler verilecektir.



Şekil (IV-1)



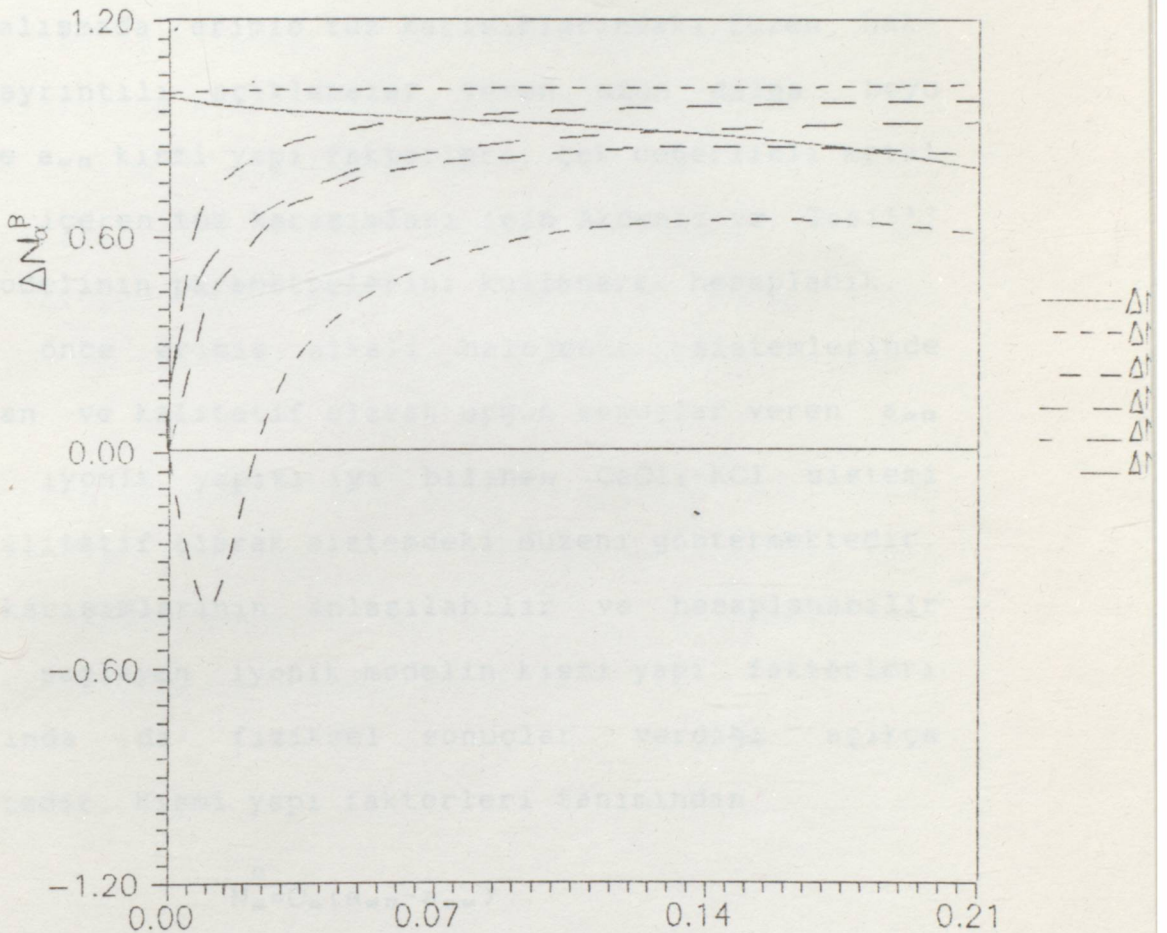
Sekil (IV-2)



Şekil (IV-3)

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE TARTIŞMA



Şekil (IV-4)

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada erimiş tuz karışımlarındaki düzen hakkında ayrıntılı açıklamalar veren uzun dalga boyu limitinde $a_{\alpha\beta}$ kısmi yapı faktörleri, çok değerlikli metal iyonları içeren tuz karışımları için Akdeniz ve Tosi^(2,3) iyonik modelinin parametrelerini kullanarak hesapladık.

Daha önce erimiş alkali halojenür sistemlerinde hesaplanan ve kalitatif olarak uygun sonuçlar veren $a_{\alpha\beta}$ lar^(2,3) iyonik yapısı iyi bilinen $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$ sistemi içinde kalitatif olarak sistemdeki düzeni göstermektedir. $\text{MX}_2\text{-AX}$ karışımlarının anlaşılabilir ve hesaplanabilir olmasını sağlayan iyonik modelin kısmi yapı faktörleri hesaplarında da fiziksel sonuçlar verdiği açıkça görülmektedir. Kısmi yapı faktörleri tanımından

$$N_{\alpha}^{\beta} = C_{\alpha} (a_{\alpha\beta} - a_{\alpha\alpha})$$

bağıntısı bir β iyonu etrafındaki α iyonları sayısından bir α iyonu etrafındaki α iyonlarının sayısı arasındaki farkı vermektedir. Yani sistemdeki iyon tipleri etrafındaki kısa mesafe düzeni hakkında bilgi verir.

Şekil(IV-3) deki teorik sonuçlardan kompleks iyon etrafındaki fazladan K ve Cl iyonlarının varlığını açıkça görmekteyiz. Ayrıca şekil(IV-1) ve şekil(IV-3) den görüldüğü gibi K-Cl korelasyonları kompozisyonuna bağlı olarak bir davranış göstermemektedir. Şekil(IV-1) ve şekil(IV-3) teorik sonuçları, şekil(IV-2) ve şekil(IV-4) de deneysel

enerji etkileşme parametrelerini kullanarak hesapladığımız¹⁴⁾ S_{00} konsantrasyon-konsantrasyon yapı faktörü ile bulduğumuz yarı deneysel sonuçları göstermektedir. N_a ve a_{a2} lar için teorik ve yarı deneysel sonuçları karşılaştırdığımızda uyum içinde olduğu görülmektedir. (şekil (IV-1-3) ve şekil (IV-2-4)) Kompleks iyon-klor korelasyonları için teorik ve yarı deneysel değerler arasında görülen fark MSA'nın içermediği polarizasyon enerjisinin bu karışımlarda önemli yer tuttuğunu göstermektedir.

Sonuç olarak iyonik model parametrelerini kullanarak uzun dalga boyu limitinde, $CaCl_2-KCl$ iyonik karışımı için gördüğümüz benzer sonuçları diğer MX_2-AX sistemleri için de söyleyebileceğimiz anlaşılmaktadır.

EK

σ	N_{OL}^K	N_{KOL}	N_{OL}^O	N_{OOL}	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

Tablo- : Teorik sonuçlar

σ	ε_{KK}	ε_{OO}	ε_{KO}	ε_{KOL}	ε_{OOL}	ε_{OLOL}
.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

Tablo- : Teorik sonuçlar

Tablo- : Deneysel sonuçlar

C	N_{OL}^K	N_K^{OL}	N_{OL}^O	N_O^{OL}	N_K^O	N_O^K
.01	0.970	1.006	-0.430	0.430	0.710	0.450
.03	0.950	1.010	0.204	0.680	0.854	0.700
.05	0.940	1.011	0.423	0.756	0.904	0.790
.07	0.930	1.012	0.530	0.806	0.930	0.840
.09	0.920	1.014	0.590	0.830	0.945	0.863
.11	0.907	1.015	0.620	0.842	0.955	0.880
.13	0.890	1.016	0.643	0.848	0.962	0.893
.15	0.876	1.017	0.650	0.850	0.968	0.903
.17	0.855	1.019	0.647	0.847	0.972	0.910
.19	0.820	1.022	0.634	0.840	0.975	0.915
.21	0.790	1.025	0.607	0.830	0.978	0.919

C	$\bar{\epsilon}_{KK}$	$\bar{\epsilon}_{OO}$	$\bar{\epsilon}_{KO}$	$\bar{\epsilon}_{KOL}$	$\bar{\epsilon}_{OOL}$	$\bar{\epsilon}_{OLOL}$
.01	8.099×10^{-2}	-43.730	0.790	1.097	-0.344	9.600×10^{-2}
.03	6.100×10^{-2}	-22.390	0.940	1.102	0.282	5.710×10^{-2}
.05	3.974×10^{-2}	-14.800	0.990	1.104	0.497	-7.71×10^{-4}
.07	1.755×10^{-2}	-10.920	1.017	1.106	0.601	7.00×10^{-2}
.09	-5.50×10^{-3}	-8.550	1.033	1.108	0.657	-0.150
.11	-2.96×10^{-2}	-6.960	1.044	1.111	0.688	-0.240
.13	-5.47×10^{-2}	-5.820	1.052	1.113	0.703	-0.350
.15	-8.08×10^{-2}	-4.960	1.058	1.116	0.704	-0.477
.17	-0.108	-4.290	1.063	1.120	0.895	-0.626
.19	-0.137	-3.750	1.067	1.125	0.672	-0.801
.21	-0.167	-3.310	1.070	1.131	0.634	-1.008

Tablo- : Deneysel sonuçlar

KAYNAKLAR

- [1] Z.Akdeniz ve M.P.Tosi, Phys. Chem. Liq., 17, 91
104(1987) ; Z.Akdeniz ve M.P.Tosi, J. Phys. Cond.
Matter, 1, 2381(1989)
- [2] C.Caccamo, G.Pizzimenti ve M.P.Tosi, J. Non
Metals, 2, 199(1975)
- [3] Z.Akdeniz, i.T.Ü Bulletin, 38, 1, (1985)
- [4] Kleppa O.J. and McCarty F.G., J. Phys. Chem.,
70(1966)1249 ; Ostvold T., Phys.Chem., 76, 1616(1972)
- [5] Debye, P. ve Huckel, E., Zeits. Phys., 24, 185 ve
305(1923) ; Kennet S. Pitzer ve Leo Brewer,
Thermodynamics. McGraw-Hill, Inc. New York (1961)
- [6] Bu konudaki çalışmalar için bak, M.P. ve March,
N.H., "Coulomb Liquits", Plenum Press, London (1984)
- [7] Mayer, J.E., J. Chem. Phys., 18, 1426(1950)
- [8] Waismann, A., and Lebowitz, J.L., J. Chem. Phys.,
56, 3086 and 3093 (1972)
- [9] Ornstein, L.S. ve Zernike, F., Proc. Acad.
Science, 17, 793 (1914)
- [10] Edwards, F.G., et. al. J. Phys., C8, 3483 (1975)
- [11] A.B. Bhatia and D.E. Thornton, Phys.Rev. B2,
3004 (1970)
- [12] Akdeniz, Z., Tesi di Diploma, Università Degli
Studi di Trieste, (1982)
- [13] L.Blum, Mol.phys. 30, 1529 (1975), L.Blum and
J.S.Hoye, J. Phys. Chem. 81, 1311 (1977) J.S.Hoye
and L.Blum , Mol. 35, 299 (1987)



[14] G.Senatore, Thesis, Universty of Pisa (1978)

[15] J.L. Lebowitz-J.K. Percus Phys. Rev., 144, 251

(1966)

