

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK BASINÇ ALTINDA ÇALIŞAN DİFERANSİYEL  
TERMAL ANALİZ CİHAZININ GELİŞTİRİLMESİ**

728870

Murat BEKEN

F.B.E Fizik Anabilim Dalı Programında  
Hazırlanan

**DOKTORA TEZİ**

Tez Savunma Tarihi : 4 Ekim 2002  
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Durul ÖREN (Y.T.Ü)  
İkinci Danışman : Dr. Reha BAŞARAN (Y.T.Ü)  
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Gülen Aktaş (B.Ü)  
: Prof. Dr. Nurfer Güngör (İ.T.Ü)  
: Prof. Dr. Kubilay Kutlu (Y.T.Ü)  
: Doç. Dr. Mehmet Şirin (Y.T.Ü)

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

728870

İSTANBUL, 2002

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ .....	iv
KISALTIMA LİSTESİ .....	v
ŞEKİL LİSTESİ .....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ .....	vii
ÖNSÖZ .....	viii
ÖZET .....	ix
ABSTRACT .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. MATERYAL VE METOT .....	2
2.1 Özgül Isı.....	2
2.2 Gizli Isı .....	4
2.3 Isı Kapasitesi.....	5
2.4 Isı Transferi.....	5
2.4.1 Konveksiyon .....	7
2.4.2 Radyasyon.....	7
2.5 Entalpi .....	8
2.5.1 Teknik İş ve Entalpi.....	10
2.5.2 Durum Değişirmelerde Entalpi ve Entalpi Değişimi.....	11
2.5.2.1 Sabit hacimde entalpi değişimi .....	11
2.5.2.2. Sabit basınçta entalpi değişimi .....	12
2.6 Entropi .....	13
2.6.1 Entropi ve Entropi Değişiminin Hesabı.....	13
2.6.1.1 Sabit hacimdeki durum değiştirmede: .....	15
2.6.1.2 Sabit basınçtaki durum değiştirmede: .....	15
2.6.1.3 Sabit Sıcaklıktaki durum değiştirmede : .....	16
2.5 Faz Geçişleri .....	16
3. SIVI KRİSTALLER .....	19
3.2 Mezofazı Oluşturma Şekline Göre Sıvı Kristaller.....	19
3.2.1 Termotropik Sıvı Kristaller.....	19
3.2.2 Lyotropik Sıvı Kristaller.....	19
3.3 Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları .....	20
4. DENEYSEL YÖNTEM.....	21
4.1. Diferansiyel Termal Analiz (Dta) Yapımı Ve Blok Diyagramı .....	21

4.2.1	Isıtma Bloğu.....	22
4.2.2	Termoçiftler .....	22
4.2.3	Veri ve Bilgi İşlem Ünitesi .....	23
4.2.4	Basınç Ünitesi .....	24
5.	DENEYSEL SONUÇLAR .....	25
5.1	Entalpideki Değişimin ölçülmesi.....	25
5.2	Sistemin Kalibrasyonu.....	28
5.3	Ölçümler .....	30
5.3.1	Organik Birleşiklerin İncelenmesi .....	30
5.3.2	Polimerlerin İncelenmesi .....	36
5.3.3	Sıvı Kristallerin İncelenmesi .....	39
6.	TARTIŞMA VE SONUÇ .....	45
KAYNAKLAR.....		47
EKLER .....		49
Ek.1.	Organik Bileşiklerin Farklı Basınç Ortamlarındaki DTA eğrileri .....	50
Ek.1.1	$\alpha$ -Naftol ( $C_{10}H_8O$ ) .....	50
Ek.1.2	2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )E6.....	51
Ek.1.3	Rezorsin( $C_6H_6O_2$ ) E7.....	52
Ek.1.4	o-Fenilendiamin( $C_6H_8N_2$ ) E3 .....	53
Ek.2.	Orta ve alçak yoğunluklu polietilen.....	53
Ek.2.1	Orta yoğunluklu polietilen .....	53
Ek.2.2	Alçak yoğunluklu polietilen .....	54
Ek.3.	Sıvı Kristal Grupları .....	54
Ek.3.1	Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )cy3.....	54
Ek.3.2	Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}O_3$ )cy15 .....	56
Ek.3.3	Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ )cy18.....	58
ÖZGEÇMİŞ.....		60

## SİMGE LİSTESİ

A	Alan
$\beta$	Isıl Genleşme
b	Hız Sabiti
c	Özgül Isı
C	Isı Kapasitesi
$c_p$	Sabit basınçtaki özgül ısı
$C_p$	Sabit basınçtaki molar ısı kapasitesi
$C_r$	Referans ve Hücresinin Isı Kapasitesi
$C_{r,p}$	Referans ve Hücresinin Sabit Basınç Altındaki Isı Kapasitesi
$C_s$	Örneğin ve Hücresinin Isı Kapasitesi
$C_{s,p}$	Örneğin ve Hücresinin Sabit Basınç Altındaki Isı Kapasitesi
$c_v$	Sabit hacimdeki özgül ısı
$C_v$	Sabit hacimdeki molar ısı kapasitesi
$\delta$	Yoğunluk
$\Delta E$	Soğurulan ısı
$\Delta T$	Sıcaklık farkı
$\Delta t$	zaman farkı
G	Serbest enerji
$\gamma$	Sıkışabilirlik ( Kompresibilite )
H	Entalpi
j	joule
k	Termal Geçirgenlik Katsayısı
$\kappa$	Isı İletkenliği
L	Uzunluk
$\ell$	Gizli Isı
$\lambda$	Isıl iletkenlik
m	kütle
M	Atom Ağırlığı
P	Basınç
Q	Birim miktarı için gerekli ısı miktarı
q	Parçacığın Isı Akısı
$Q_s$	Örneğin Soğurduğu ısı
r	Yarıçap
$R_g$	Gaz Sabiti
$R_r$	Isı Direnç
$\rho_s$	Örneğin Yoğunluğu
$\sigma$	Stefan Boltzman Sabiti
S	Entropi
t	Zaman
$T_1$	İlk sıcaklık
$T_2$	Son sıcaklık
$T_b$	Bloğun (t anındaki) sıcaklığı
$T_k$	Kritik sıcaklık
$T_o$	Bloğun (t=0 anındaki) sıcaklığı
$T_s$	Örneğin Sıcaklığı
V	Hacim

## KISALTMA LİSTESİ

DTA Diferansiyel Termal Analiz



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Ortalama özgül ısı .....	3
Şekil 2.4 İzobar ve izokor durumların 273 K başlangıç noktasından itibaren entropideğişimi	16
Şekil 2.5 Birinci ve İkinci durum Faz geçişleri .....	18
Şekil.4.1 DTA' nın blok diyagramı .....	21
Şekil 4.2 DTA'nın ısıtma bloğu .....	22
Şekil 4.3 $\Delta T$ ve T ölçümü için termoçiftlerin bağlanış şekli .....	23
Şekil 4.4 DTA'nın bilgi işlem ünitesi.....	23
Şekil 4.5 DTA'nın basınç ünitesi .....	24
Şekil 5.1 Sıcaklık-zaman eğrisi .....	27
Şekil 5.2 Isıtma hızı eğrileri .....	29
Şekil 5.3 Referans malzemeye bağlı olarak farklı ısıtma oranlarında temel çizginin değişimi	29
Şekil 5.4a $\alpha$ -Naftol ( $C_{10}H_8O$ )' un Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi. ....	31
Şekil 5.4b $\alpha$ - Naftol ( $C_{10}H_8O$ )' un Basınca bağlı Entalpinin değişimi. ....	31
Şekil 5.5a 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )' un Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi. ....	32
Şekil 5.5.b 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )' un Basınca bağlı Entalpinin değişimi.....	33
Şekil 5.6a Rezorsin ( $C_6H_6O_2$ )' un Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi. ....	34
Şekil 5.6b Rezorsin ( $C_6H_6O_2$ )' un Basınca bağlı Entalpinin değişimi .....	34
Şekil 5.7a o-Fenilendiamin ( $C_6H_8N_2$ )' un Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi.....	35
Şekil 5.7b o-Fenilendiamin ( $C_6H_8N_2$ )' un Basınca bağlı Entalpinin değişimi .....	36
Şekil 5.8a Orta yoğunluklu polietilen' in Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi.....	37
Şekil 5.8b Orta yoğunluklu polietilen' in Basınca bağlı Entalpinin değişimi. ....	37
Şekil 5.9a Alçak yoğunluklu polietilen' in Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi. ....	38
Şekil 5.9b Alçak yoğunluklu polietilen' in Basınca bağlı Entalpinin değişimi.....	39
Şekil 5.10a Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )' in Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi .....	40
Şekil 5.10b Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )' in Basınca bağlı Entalpinin değişimi. ....	41
Şekil 5.11a Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_3$ )' in Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi .....	42
Şekil 5.11b Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_3$ )' in Basınca bağlı Entalpinin değişim.....	42
Şekil 5.12b Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ )' in Basınca bağlı Entalpinin değişimi. ....	44
Şekil.Ek.1a $\alpha$ -Naftol ( $C_{10}H_8O$ )'un farklı basınçlardaki DTA eğrileri.....	50
Şekil.Ek.1b 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )'un farklı basınçlardaki DTA eğrileri.....	51
Şekil.Ek.1c 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )'un farklı basınçlardaki DTA eğrileri.....	51
Şekil.Ek.1d Rezorsin( $C_6H_6O_2$ ) 'in farklı basınçlardaki DTA eğrileri .....	52
Şekil.Ek.1e Rezorsin( $C_6H_6O_2$ ) 'in farklı basınçlardaki DTA eğrileri .....	52
Şekil.Ek.1f o-Fenilendiamin( $C_6H_8N_2$ ) 'in farklı basınçlardaki DTA eğrileri .....	53
Şekil.Ek.2a. Orta yoğunluklu polietilen farklı basınçlardaki DTA eğrileri.....	53
Şekil.Ek.2b. Alçak yoğunluklu polietilen farklı basınçlardaki DTA eğrileri .....	54
Şekil.Ek.3a. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'in 1 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi .....	54
Şekil.Ek.3b. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'un 40 atm basıncı altındaki DTA eğrisi .....	55
Şekil.Ek.3c. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'in 80 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi .....	55
Şekil.Ek.3d. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'in 120 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi .....	55
Şekil.Ek.3d. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'in 1 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi .....	56
Şekil.Ek.3e. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}O_3$ ) 'in 1 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi .....	56
Şekil.Ek.3f. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}O_3$ ) 'in 60 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi.....	56
Şekil.Ek.3g. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}O_3$ ) 'in 80 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi .....	57
Şekil.Ek.3h. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}O_3$ ) 'in 160 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi.....	57
Şekil.Ek.3i. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}O_3$ ) 'in 200 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi.....	57
Şekil.Ek.3i. Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ ) 'in 1 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi.....	58
Şekil.Ek.3j. Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ ) 'in 50 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi.....	58
Şekil.Ek.3k. Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ ) 'in 100 atm Basıncı altındaki DTA eğrisi.....	58

## ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 5.1	$\alpha$ -Naftol ( $C_{10}H_8O$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri .....	30
Çizelge 5.2	2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri .....	32
Çizelge 5.3	Rezorsin ( $C_6H_6O_2$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri .....	33
Çizelge 5.4	o-Fenilendiamin ( $C_6H_8N_2$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri .....	35
Çizelge 5.5a	Orta yoğunluklu polietilen' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri .....	36
Çizelge 5.5b	Alçak yoğunluklu polietilen' in farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri .....	38
Çizelge 5.6a	Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri .....	40
Çizelge 5.6b	Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_3$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri .....	41
Çizelge 5.6c	Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri .....	43

## ÖNSÖZ

Günümüzde termal analiz tekniklerinin artık yaşamımızın içine girmiş olması (örneğin Diferansiyel Kalorimetre ölçü tekniği kullanılarak geliştirilen ve Sanayide artık yaygın bir biçimde kullanılan Analiz gereçleri), araştırmacıları bu teknikleri kullanarak değişik alanlarda araştırma yapmalarının yanı sıra kullanılan tekniklerin gelişimini sağlamaktadır. Bu nedenle aynı gelişim bu tezde ölçü tekniği olarak kullanılan Diferansiyel Termal Analiz (DTA) konusunda da gerçekleşmektedir.

DTA'nın kuramı uzun yıllar önce kurulup biçimlendiği için günümüzde çalışmalar, daha çok kimyasal maddelerin (katı-sıvı fazda) fiziksel özelliklerini, farklı fiziksel koşullardaki yapıların kritik sıcaklık değişimini, özellikle faz geçişlerindeki enerji değişimi ve iç dinamiğini çözebilmek için kuram ve tekniklerin geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

Bu amaçla bu çalışmada, sıvı kristal gruplarının ve organik birleşiklerinde kritik sıcaklığın ve Entalpi'nin yüksek basınçtaki değişiminin dinamiğini açıklayabilmek için çalışmalar yapıldı. Bulunan sonuçlar değerlendirilip, yorumu yapılmaya çalışıldı.

Bu vesileyle Doktora eğitimime başlamamı ve Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümündeki 5 yıl süresince, çalışmalarına değerli yorumları ile yön ve her türlü desteği veren Sayın Yard. Doç. Dr. Reha BAŞARAN'a teşekkürlerimi sunmayı zevkli bir görev sayıyorum.

Ayrıca doktora tezimin yazımı sırasında değerli zamanını esirgmeden yorum ve katkılarıyla yön göstererek çalışmalarım için fakültenin tüm olanaklarını sunan kıymetli hocam Prof. Dr. Durul ÖREN'e, Laboratuvar çalışmalarımnda her zaman yanımda yardımcı ve destek olan değerli dostum Arş. Gör. Özgür AKÇALI'ya ve tabi ki bana bu çalışmam süresince maddi ve teknik destek veren TEKNİK VAKUM LTD , HABAŞ A.Ş, NETZSCH GmbH, ARÇELİK A.Ş, TİNKAP LTD ve ALSA FARMA KİMYEVİ MADDELER LTD'ne, çalışmalarım sırasında bana her türlü kolaylığı ve yardımı sağlayan Yıldız Teknik Üniversitesi çalışanlarına ve doktora başladığım andan itibaren çalışmalarım ve ardından tezimin yazımı sırasında beni her yönden destekleyen eşim Nilselen BEKEN'e teşekkür etmeyi borç bilirim.

Bu çalışmamı yaptığım Yıldız Teknik Üniversitesi'ne 5 yıl süre ile çalışmamı sağlayan Kocaeli Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığı'na, Fizik Bölümü ve Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı Başkanlıklarına da, ayrıca en içten teşekkürlerimi sunarım.

Murat BEKEN  
Mayıs – 2002



## ÖZET

Bu çalışmada Organik [  $\alpha$ - Naftol ( $C_{10}H_8O$ ), 2- Metil İndol ( $C_9H_9N$ ), o- Fenilendiamin ( $C_6H_8N_2$ ), Rezorsin ( $C_6H_6O_2$ ),  $C_{37}H_{59}NO_3$ ,  $C_{37}H_{59}NO_2$ ,  $H_{37}C_{18}O$ ] ve İnorganik ( Orta yoğunluklu polietilen, Alçak yoğunluklu polietilen) bileşiklerin farklı yüksek basınç ortamındaki katı-sıvı, katı-katı geçişlerinde kritik sıcaklığın ve entalpinin, basınca bağlı değişimleri incelendi.

Deneyler için 1 ile 200 atmosfer ( $1 \text{ Atm} < P < 200 \text{ Atm}$ ) arasında ölçüm yapabilecek DTA gereci tasarlanarak geliştirildi, ve basınca bağlı olarak kritik sıcaklığın değişimi ve faz geçişlerindeki entalpinin değişimi incelenerek, maddelerin hangi basınç ve sıcaklıkta bozulmaya uğradıkları tespit edildi. Bozulmaya uğramayan maddeler için farklı basınçlarda aynı malzeme ile ölçümler tekrarlanarak değişimleri incelendi.

$\alpha$ - Naftol ( $C_{10}H_8O$ ) ve 2- Metil İndol ( $C_9H_9N$ ) gibi birleşiklerin faz geçişlerinde yapısal bir bozulma gözlemlendiğinden, bu tip bileşikleri farklı basınçlarda incelerken her seferinde yeni bir örnek kullanıldı.  $C_{37}H_{59}NO_2$ ,  $C_{37}H_{59}NO_3$ ,  $C_{41}H_{67}NO_2$  sıvı kristal gruplarının faz geçişlerinde yapısal bir bozulma gözlenmedi. Bu tip bileşikleri farklı basınçlarda incelerken, her seferinde aynı örnek kullanılarak birden fazla ölçüm alındı. Böylelikle farklı iki durum için, kritik sıcaklık değişimi ve faz geçişlerindeki entalpinin değişimi incelenebildi.

Yapısal bozulmaya uğrayan bileşiklerin farklı basınçlardaki kritik sıcaklık değişimleri ve faz geçişlerinde entalpi değişimleri tespit edilerek, faz geçişlerinde yapısal bozulma gözlemlenmeyen Sıvı Kristal gruplarının ikinci kez ısıtılmasında daha az enerjiye ihtiyaç duyulduğu ancak kritik sıcaklığın basınca bağlı artışının devam ettiği tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** DTA, Kritik Sıcaklık, Yüksek Basınç, Faz Geçişi

## ABSTRACT

In this study, changes in critical temperatures and enthalpy during solid-to-liquid and solid-to-solid transitions of several organic [  $\alpha$ - Naphthol ( $C_{10}H_8O$ ), 2- Methyl Indole ( $C_9H_9N$ ), o-Phenylenediamine ( $C_6H_8N_2$ ), Resorcine ( $C_6H_6O_2$ ),  $C_{37}H_{59}NO_3$ ,  $C_{37}H_{59}NO_2$ ,  $H_{37}C_{18}O$ ].and inorganic [medium density polyethylene, low density polyethylene] compounds under distinct high pressures are investigated.

For the experiments, a DTA device, which can make observations between 1 and 260 Atm ( $1 \text{ atm} < P < 260 \text{ atm}$ ) was designed and constructed, and variation of critical temperatures in relation to pressure and changes in enthalpy during phase transitions was observed. Temperature and pressure values at which these substances decompose , were investigated,

Since compounds such as  $\alpha$ - Naphthol ( $C_{10}H_8O$ ), 2- Methyl Indole ( $C_9H_9N$ ) decompose during phase transitions , new samples were used everytime these compounds were investigated under different pressures. No structural decompose was observed in liquid-crystal groups  $C_{37}H_{59}NO_3$ ,  $C_{37}H_{59}NO_2$ ,  $H_{37}C_{18}O$ . Everytime these compounds were investigated under different pressures, multiple measurements were taken with the same samples By this means, it was possible to measure changes in critical temperature and enthalpy during pase transitions for two distinct situations,

It is observed that, liquid-crystal groups which did not decompose during phase transitions, required less energy upon reheating in contrast to the ones that decomposed under similar conditions; however, we also noticed that the critical temperatures continued to increase in relation to pressures changes,

**Keywords:** DTA, critical temperatures, high pressures, phase transitions

## 1. GİRİŞ

Isının eğriler ile gösterilme fikri ilk olarak Le Chatelier (XIX.yy) tarafından ortaya atılmış ve sıcaklık ölçümlerinin incelenmeleri ile oluşmuştur. Isı eğrilerine bağlı olarak sıcaklık farkını ( $\Delta T$ ) elde etmeyi Roberts - Austen (1899) gerçekleştirmişlerdir. İlk klasik Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazını Kurnakov - Saladin (1904) gerçekleştirmişlerdir. Bu cihazda veriler fotografik olarak elde edilmiş olup,  $T$ (sıcaklık) ve  $\Delta T$ (sıcaklık farkı) belirlenmiştir. Bu cihaz da sabit sıcaklık noktası olarak  $0^{\circ}\text{C}$  buz banyosu kullanılmıştır. Ve Stener (1952), elektrikli cihazların gelişmesiyle modern DTA' nın ilk temellerini atmıştır. Çalışmalar sürdürülerek günümüzde kullanılan bilgisayar destekli DTA cihazları geliştirilmiştir. Ancak bu cihazlar düşük (1-5 atmosfer) basınçlarda çalışmaktadır. Würflinger (1975) tarafından yüksek (50-100 atmosfer) basınç ortamında çalışmalar başlatılmıştır. Şu anda DTA üreticilerinin geliştirdikleri hazır sanayi tipi cihazlar maksimum 150 atmosfer basınç altında çalışmaktadır. Ancak Bilimsel amaçlı el yapımı cihazlar daha yüksek basınç ortamlarında çalışabilmektedir. Bu çalışmada geliştirilen bilgisayar kontrollü DTA cihazı laboratuvar koşullarında maksimum 300 atmosfer basınç ortamında çalışmaktadır.

Diferansiyel Termal Analiz (DTA), termal analiz sisteminde enerji değişimlerini incelemekte kullanılan bir yöntem olup, referans madde ve incelenecek örnek madde arasındaki sıcaklık farkını kaydeden bir tekniktir. DTA ile elde edilen pikler genel olarak ısı alan (endotermik) veya ısı veren (ekzotermik) reaksiyonlar göstermektedir. Elde edilen piklerden, faz geçişleri, katı hal reaksiyonları, aktif gaz reaksiyonları hakkında ayrıntılı bilgi alınabilmektedir.

Bu çalışmada Organik [  $\alpha$ - Naftol ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ ), 2- Metil İndol ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ ), o- Fenilendiamin ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ ), Rezorsin ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ), ( $\text{C}_{37}\text{H}_{59}\text{NO}_3$ ), ( $\text{C}_{37}\text{H}_{59}\text{NO}_2$ ), ( $\text{H}_{37}\text{C}_{18}\text{O}$ )] ve İnorganik (Orta yoğunluklu polietilen, Alçak yoğunluklu polietilen). Basınca bağlı geçişlerinin kritik sıcaklığın ve entalpinin değişimi incelenmiştir.

## 2. MATERYAL VE METOT

Meteryal ve Metod, Ira N. Levine [ Physical Chemistry, Fourth Edition McGraw-Hill (1995)], Mertbaş. [Termodinamik (Cilt: 1) Balıkesir Üniversitesi yayınları NO: 004 Balıkesir ] (1997) ve Beken. (1996) ‘ kaynaklarından yararlanılarak anlatılmıştır.

### 2.1 Özgül Isı

Cisimlerin alıp verdikleri ısı miktarı Joule – J veya Kalori - Cal olarak adlandırılan ısı birimleriyle ifade edilmektedir.

1 gr suyun sıcaklığını normal atmosfer basıncı altında 14,5<sup>0</sup>C sıcaklıktan 15,5<sup>0</sup>C’a çıkarmak için gerekli olan ısı miktarına bir kalori denir. Burada;

$$1 \text{ kCal} = 4,1868 \text{ kJ} \cong 4,2 \text{ kJ} \quad (2.1)$$

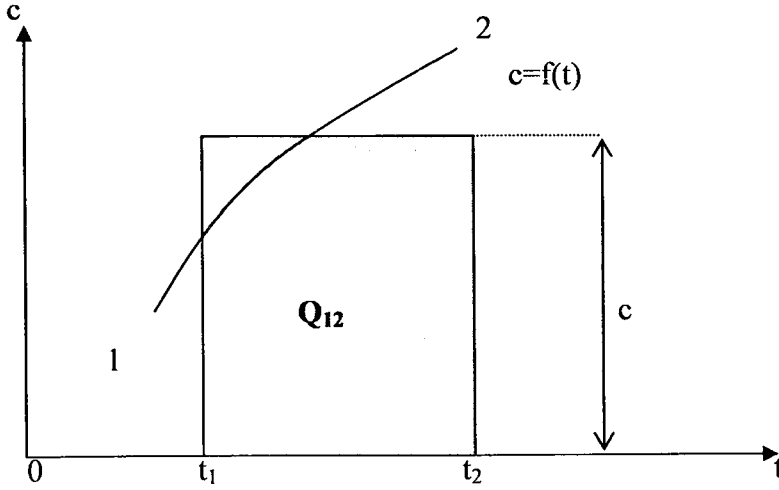
dir. Özgül ısıdan bahsedilebilmesi için kütle birimi kg ve sıcaklık farkı <sup>0</sup>K alınır. Özgül ısı işaret olarak c, c<sub>n</sub>, c<sub>m</sub> şeklinde normlaştırılmıştır. c, kJ/kg <sup>0</sup>K, kJ/m<sup>3</sup> <sup>0</sup>K veya kJ/mol <sup>0</sup>K birimlerinde verilir.

Herhangi bir maddenin 1 kg ının sıcaklığını 1 derece artırmak için verilmesi gerekli ısı miktarına Özgül Isı denir. Araştırmalar, maddenin değişik sıcaklık kademelerinde aynı sıcaklık farkı için değişik büyüklükteki ısı miktarı verilmesi gerektiğini göstermiştir. Özgül ısı, maddenin katı, sıvı, gaz durumlarında olmasına da bağlıdır ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Her zaman c = f (t) dir ve verilen sıcaklık aralığında, verilen ısı miktarı da her sıcaklık derecesi için ( t<sub>1</sub> – t<sub>2</sub> ) sıcaklık aralığında,

$$q_{12} = \int_{t_1}^{t_2} c \cdot dt \quad (\text{kJ/kg}) \quad (2.1)$$

olarak hesaplanabilir. 1 kg madde için ısı miktarı da yüzey olarak c – t diyagramında görülebilir.

Sistemin gerçek özgül ısı değeri bilinmiyorsa, verilen sıcaklık dereceleri arasındaki ortalama c<sub>m</sub> , küçük sıcaklık farklarından yaklaşık aritmetik ortalama değer olarak hesaplanır. Aşağıdaki şekilde, iki sıcaklık aralığındaki özgül ısı değerinin aritmetik ortalama olarak tespit edilişi görülmektedir. Ortalama değeri sınırlayan sıcaklık değerleri, genel olarak integral hesabında alt ve üst sınırları ifade etmektedir.



Şekil 2.1 Ortalama özgül ısı

Genellikle bir maddeye ısı verilmekle sıcaklığı artırılmış olur. Bu arada koordinatlardan birinin bilinmesi, sistemin durumunu çözmeye yeterli olmaz. Isı vermenin sistem üzerinde etkisini araştırmakta kullanılan yöntem, koordinatlardan birini sabit tutup, diğerini değişken parametre olarak seçmek ve alıp verilen ısı miktarının değişken parametreye oranını araştırmaktır. Bu orana termik yetenek denir. Bu kavramın değişik şekilleri aşağıda gösterilmiştir.

$$\left( \frac{q}{t_2 - t_1} \right)_p, \left( \frac{q}{v_2 - v_1} \right)_p \quad (2.2a-2.2b)$$

$$\left( \frac{q}{p_2 - p_1} \right)_i, \left( \frac{q}{v_2 - v_1} \right)_i \quad (2.3a-2.3b)$$

$$\left( \frac{q}{t_2 - t_1} \right)_v, \left( \frac{q}{p_2 - p_1} \right)_v \quad (2.4a-2.4b)$$

Burada  $q$  kütle birimi başına sisteme verilen veya sistemden alınan ısı miktarını, parantez altındaki harf ise sabit tutulan koordinatı göstermektedir. Bu oranlardan en önemlisi sabit basınç ve sabit hacimde sıcaklık değişimini gösteren haldir. Sıcaklık değişiminden faydalanarak ısı miktarının hesabına yarar ve değişken parametrelerin çok küçük değişimleri için aşağıdaki ifadeler yazılabilir.

$$c_p = \left( \frac{dq}{dt} \right)_p, c_v = \left( \frac{dq}{dt} \right)_v \quad (2.5a-2.5b)$$

Burada  $c_p$  sabit basınçtaki özgül ısıyı,  $c_v$  sabit hacimdeki özgül ısıyı ifade etmektedir. O halde özgül ısı, bir maddenin birim kütesinin belli basınç ve hacim koşulu altında sıcaklığını  $1^\circ\text{C}$  artırmak için verilmesi gerekli ısı miktarıdır. Genel olarak özgül ısı:

$$c = \frac{dq}{dt} = \frac{dQ}{m \cdot dt} \quad (2.6)$$

şeklinde hesaplanır. Burada sisteme verilen veya sistemden çekilen ısı miktarı ise:

$$Q = m \int c \cdot dt \quad (2.7)$$

dir. ( $t_2 - t_1$ ) Sıcaklık sınırları arasında özgül ısının ortalama değeri de kullanılarak:

$$Q = m c_m \int_{t_1}^{t_2} dt = m \cdot c_m \cdot (t_2 - t_1) \quad (2.8)$$

elde edilir.

İç enerjinin sıcaklığa bağıllığı, özgül ısı kavramı ile daha iyi anlaşılır. Herhangi bir maddenin özgül ısı, 1 kg için  $\text{kJ} / \text{kg}^\circ\text{K}$  veya 1 kmol için  $\text{kJ} / \text{kmol}^\circ\text{K}$  birimlerinde yazılır. Burada 1 kg veya 1 kmol madde miktarının sıcaklığını  $1^\circ\text{C}$  veya  $1^\circ\text{K}$  yükseltmek için verilen ısı miktarı olarak da tarif edilir. Kapalı bir kap içinde 1 kg maddeye, sabit hacim veya sabit basınç ortamında verilen ısı  $\Delta q$ , basınç yükselmesine neden olur ve dolayısı ile aşağıdaki eşitlikler elde edilir.

$$\left( \frac{\Delta q}{\Delta t} \right)_p = c_p, \quad \left( \frac{\Delta q}{\Delta t} \right)_v = c_v \quad (2.9a-2.9b)$$

Özgül ısı sıcaklığa bağlı olarak hafifçe değişir, fakat pratikte yeterli yaklaşıklıkla her madde için belirli bir sayısal değer verilebilir.

## 2.2 Gizli Isı

Maddenin ısı aldığı veya verdiği halde, sıcaklığının değişmediği hallerde mevcuttur. Bütün fiziksel hal değişimlerinde, örneğin maddenin sıvı halden gaz haline geçmesinde (buharlaşma), ve katı halden sıvı haline geçmesinde (ergime) madde ısı aldığı halde sıcaklığı sabit kalır. Belirli maddenin birim ağırlığı bu şekilde fiziksel hal değiştirirken daima aynı miktar ısı alır. Bu işlemlerin tersi olan yoğunlaşma ve donma fiziksel hal değişimlerinde de madde aynı ısıyı geri verir.

Maddelerin, fiziksel hal değiştirmeleri sırasında sabit sıcaklıkta kalarak, aldıkları veya verdikleri ısı miktarına gizli ısı adı verilir. Pratikte maddelerin gizli ısıları bilinmektedir. Genellikle her maddenin belli basınç şartlarında bir buharlaşma, bir de erime gizli ısısı vardır.

### 2.3 Isı Kapasitesi

Belirli bir sıcaklıktaki farklı cisimlerin sıcaklıklarını eşit miktar yükseltmek için bu cisimlere değişik miktarlarda ısı enerjisi verilmesi gerekir. Bir cismin sıcaklığını  $1^{\circ}\text{C}$  yükseltmek için gerekli ısı enerjisine ısı kapasitesi denir. Başka bir deyişle  $Q$  kadar ısı verildiğinde cismin sıcaklığı  $\Delta T$  kadar değişir;

$$Q = C \Delta T \quad (2.10)$$

burada  $C$ , ısı kapasitesidir (ısı sığası). Isı kapasitesinin birimi  $\text{cal}^{\circ}\text{C}$  veya  $\text{J}^{\circ}\text{C}$  dır. Bir cismin birim kütlesi başına ısı kapasitesine özgül ısı (özgül ısı veya ısınma ısı) denir. Cismin  $c$  özgül ısısı, Eş.2.1 den,

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (2.11)$$

olarak bulunur. Sadece deneysel neticelere dayanılarak, ileride de değinileceği gibi, şu önemli sonuçlara varılabilir;

- Moleküllerinde aynı sayıda atom bulunan gazların molar ısı kapasiteleri yaklaşık aynıdır.
- Moleküldeki atom sayısı arttıkça molar ısı kapasiteleri de artar
- Sabit basınçtaki molar ısı kapasitesi sabit hacimdekine göre daha büyüktür.
- Moleküldeki atom sayısı arttıkça  $\gamma = c_p / c_v$  oranı azalır. Bu orana Laplace katsayısı denir.
- $c_p - c_v = R$  kcal / kmol $^{\circ}\text{C}$  gibi sabit değere eşit olup ideal gaz için geçerlidir.

### 2.4 Isı Transferi

Bilindiği gibi sıcaklığın yükselmesi sonucu katı cismin atom ve moleküllerinin titreşim genlikleri, dolayısıyla titreşim hızları artar. Bunlar komşu atom veya moleküllerle çarpışarak hareket enerjilerinin bir kısmını bunlara aktarırlar : böylece ısı, atomdan atoma veya molekülden moleküle, yani kinetik enerjileri yüksek olan atom veya moleküllerin bulunduğu bölgelerden enerjileri düşük olan atom veya molekül bölgelerine doğru yayılır. Bir katı cismin birbirlerine komşu iki bölgesi arasında sıcaklık farkı nedeniyle ısının bir bölgeden diğerine aktarılmasına genellikle ısı iletimi denir. Isı iletiminin yönü daima sıcaklığın yüksek olduğu

bölgeden düşük sıcaklıktaki bölgeye doğrudur. Isı iletimi, çoğu zaman sıcaklık eşitliğinin tanımında esas unsurdur: başka bir deyişle, iki cisim birbirlerine değdirildiklerinde ısı birinden diğerine akarsa, cisimlerden birinin sıcaklığının diğerinkinden daha yüksek olduğu, dolayısıyla iki cismin sıcaklıklarının eşit olmadığı anlaşılabilir. Isıyı iyi ileten cisimlere genellikle, ısı iletken, kötü iletenlere ise ısı yalıtkan cisimler adı verilir. Bir ucu sabit bir  $T_1$  sıcaklığında, diğeri ise  $T_2$  sabit sıcaklığında tutulan ve  $l$  uzunluğunda  $A$  kesitli bir madde göz önüne alınırsa,  $T_2 > T_1$  hali için  $T_2$  sıcaklığındaki sıcak uçtan diğerine doğru bir ısı akışı sağlanmış olur. Deneyler, cismin  $\Delta x$  kalınlığındaki bir parçasının iki ucu arasında  $\Delta T$  kadar bir sıcaklık farkı varsa, bu parçadan  $A$  kesitine dik doğrultuda  $\Delta t$  süresinde birim yüzeyden akan ısı miktarının belirli bir  $\Delta T$  için,  $\Delta t$  süresiyle orantılı olduğunu göstermektedir. Başka bir deyişle  $\Delta T = \text{sabit}$  için toplam ısı miktarı,

$$\Delta Q \sim A \Delta t \quad (2.12)$$

olur. Diğerk taraftan deneyler, belirli bir  $\Delta t$  süresi ve  $A$  kesiti için,  $\Delta Q$  ısı miktarının  $\Delta T/\Delta x$  ile de orantılı olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla,

$$\Delta Q \sim \Delta T/\Delta x \quad (2.13)$$

dır. Bu durumda, bu iki bağıntıdan,

$$\Delta Q \sim A \Delta t \frac{\Delta T}{\Delta x} \text{ veya } \frac{\Delta Q}{\Delta t} \sim A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.14)$$

olur.  $\Delta x$  in limit hali, yani çok dar  $dx$  kalınlığı ve  $dT$  de  $dx$  in iki ucu arasındaki çok küçük bir sıcaklık farkı olduğu düşünülürse, Eş.2.14 den,

$$dQ/dt = -\kappa A [dT/dx] \quad (2.15)$$

dır. Burada  $\kappa$  orantılı katsayısına “ısı iletkenliği (ısı iletim) katsayısı”,  $dT/dx$  e “sıcaklık gradiyenti” ve  $dQ/dt$  yede “ısı akısı” denir. Öte yandan ısı, sıcak uçtan soğuk uca doğru aktığına göre artan  $x$  değerleri için  $(x_0 + dx) - x_0 = dx$ , fakat buna karşılık  $(T_0 - dT) - T_0 = -dT$  olduğundan  $dT/dx$  oranı negatif olacaktır ; bu sebeple  $dQ/dt$  ısı akısının, veya başka bir deyişle “ısının akış hızının” pozitif olabilmesi için Eş.2.15 bağıntısında  $(-)$  işareti kullanılmıştır. Dolayısıyla, ısı gradiyenti,

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{T_1 - T_2}{l} = \frac{T_2 - T_1}{l} \quad (2.16)$$



olacağından kararlı halde ısı akısı Eş.2.15'dan,

$$\frac{dQ}{dt} = \kappa A \frac{T_2 - T_1}{l} \quad (2.17)$$

dır. Isı iletiminin iyi veya kötü olması ısı iletkenliği katsayısının değerine bağlıdır. Başka bir deyişle,  $\kappa$  değeri büyük olan maddeler ısı iletimi bakımından iletken, küçük olanlar ise yalıtıcıdır. Ancak bu katsayının değeri sıcaklıkla değişir; genellikle sıcaklığın artması  $\kappa$  nın da artmasına neden olur. Küçük sıcaklık farkları için  $\kappa$  sabit kabul edilebilir. Isı iletkenliği katsayısının birimi  $\text{cal} / \text{m s}^{\circ}\text{C}$  veya  $\text{J} / \text{m s}^{\circ}\text{C}$  dır.

#### 2.4.1 Konveksiyon

Isı iletiminden farklı olarak, sıcak bir maddenin hareketi ile ısının bir yerden başka bir yere aktarılmasına konveksiyon denir. Sıcak akışkanın bir aygıtla hareket ettirilerek ısının taşınmasına, genellikle “zoruna konveksiyon” denir. Isının böylece, akışkanın kendi kendine hareketi sonucu bir yerden başka bir yere taşınmasına ise, genellikle “doğal (serbest ) konveksiyon” denir.

#### 2.4.2 Radyasyon

Isının bir yerden başka bir yere, arada hiç bir taşıyıcı ortam olmadan aktarılmasına radyasyon (ışınım) denir. Isının radyasyonla transferi, boşlukta da yayılan elektromagnetik dalgalarla sağlanır. Bunlar kendileri için saydam olmayan bir cisim üzerine düştüklerinde az veya çok “absorplanırlar (soğurulurlar)”; dolayısıyla enerjileri ısıya dönüşür. Sıcak veya soğuk tüm cisimler radyasyonla ısı, yani enerji yayınlırlar. Başka bir deyişle sıcak cisim radyasyonla ısı yayınladığı gibi, civarındaki düşük sıcaklıktaki cisimlerden de ısı alır. Herhangi bir sıcaklıktaki cisim yüzeyinden yayınlanan radyasyon ısı yüzeyin cinsine ve sıcaklığına bağlıdır. “ Bir cismin birim yüzeyinden birim zamanda radyasyon yolu ile yayınlanan ısı miktarı; cismin mutlak sıcaklığının dördüncü kuvveti ile orantılıdır”. Buna “Stefan-Boltzmann kanunu” denir. Bu takdirde T sıcaklığındaki bir cismin A yüzeyinden t süresince yayınlanan toplam ısı miktarı veya radyasyon ısı akısı

$$\frac{Q}{t} = \epsilon \sigma T^4 A \quad (2.18)$$

bağıntısıyla belirlenir. Dolayısıyla birim yüzeyden yayınlanan radyasyon gücü

$$P = \epsilon \sigma T^4 \quad (2.19)$$

dır. Bu bağıntıdaki  $\sigma$  orantı sabitine, “ Stefan-Boltzmann sabiti” denir ve değeri  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ J / m}^2 \text{ s K}^4$  tür,  $\epsilon$  ise yüzeyin ısı yayınlama katsayısı olup 0–1 arasında değişir. Cismin cinsine ve sıcaklığına bağlı olan  $\epsilon$  katsayısına “ emisyon katsayısı (emisyon yeteneği)” denir. “Bir cismin emisyon gücü soğurma gücüne eşittir”. Buna çoğu zaman “Kirchhoff’un radyasyon kanunu” da denir. Şu halde tüm cisimler radyasyon enerjisini hem yayınlamakta hemde absorblamaktadırlar. Eğer cisim çevresinden daha düşük sıcaklıkta ise absorpladığı radyasyon enerjisi yayınladığından daha büyük olur ve cismin sıcaklığı yükselir, aksi durumda cismin sıcaklığı azalır.

## 2.5 Entalpi

Başlangıçta iş gören akışkanın iç enerjisi  $u_1$  ve son durum iç enerjisi  $u_2$  olsun. Burada  $u_1 > u_2$  dir. Termodinamiğin 1. Ana Kanununa göre sistemin iç enerji değişimi, sisteme dışarıdan verilen enerjiler toplamı olmaktadır. Yani,

$$-P_1 V_1 + W + P_2 V_2 \quad (2.20a)$$

dir. Buna göre aşağıdaki şekilde bir enerji bilançosu yapılabilir:

$$\Delta u = u_1 - u_2 = -P_1 V_1 + W + P_2 V_2 \quad (2.20b)$$

yada;

$$W = (u_1 + P_1 \cdot V_1) - (u_2 + P_2 \cdot V_2) \quad (2.20c)$$

yazılabilir. Burada parantez içi ifadeler yani  $(u+P.V)$  büyüklüğü, yeni durum büyüklüğü olan Entalpi yi (H) ifade etmektedir. Birimi ısı birimi olan (kJ/kg veya J/kg veya başka bir ısı birimi olarak kCal/kg veya Cal/kg) birimleri ile ifade edilebilir.

O halde Entalpi, iç enerji  $u$  ve  $P.V$  değişim işleri toplamıdır. Değişim işi de bir durum büyüklüğüdür. Bu büyüklük,  $P$  basıncındaki bir hacimden,  $V$  hacmindeki bir gazı boşaltmakta yapılan iştir. Bu şekilde teknik iş, başlangıç ve son durum entalpileri arasındaki farktır. Entalpi ifadesindeki iş, akışkan tarafından çevreye karşı yapılan iştir. Açık sistemler ile çevreleri arasındaki enerji alışverişleri incelenirken,  $(P.V)$  çarpımının  $u$  iç enerji yanında yer aldığı görülür. Bu nedenle  $u$  iç enerjisi ile  $(P.V)$  çarpımının ayrı ayrı verilmesi yerine her ikisini toplamına eşit olan,

$$H = u + P.V \quad (2.21)$$

büyükliğünün verilmesi kolaylık sağlamaktadır. Bu büyüklük, yukarıda belirtildiği gibi entalpi olarak ifade edilmektedir.  $u$ ,  $P$ ,  $V$  büyüklükleri sisteme ait özellikler olması nedeni ile entalpi de sisteme ait bir özelliktir ve bir durum büyüklüğüdür. Değişimi ısı enerjisine bağlı olarak verir. İç enerji için mutlak değer söz konusu olmadığına göre, entalpi için de böyle bir değer söz konusu değildir. Verilmiş bir referans hali için entalpinin değeri sıfır olarak kabul edilir ve bu kabule dayanılarak diğer bütün haller için entalpi değerleri belirlenir.

Sistemin iç enerjisini ve entalpisini doğrudan ölçme olanağı yoktur. Bu nedenle sistemin bu özelliklerinin doğrudan ölçülebilen basınç, sıcaklık ve hacim arasında bağıntı kurularak bulunması gerekmektedir. Böyle bir bağıntının;

$$u = f(T, V) \quad (2.22)$$

şeklinde verildiği kabul edilecek olursa, bu ifadenin diferansiyeli,

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T dV \quad (2.23)$$

elde edilir. Hal değişimi süresince sistemin hacmi  $V = \text{sabit}$  kalıyorsa,

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT \quad (2.24)$$

olur.

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{M} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2.25)$$

büyükliğüne sistemin sabit hacimdeki özgül ısı denir. Sistemin sabit hacimdeki molar özgül ısı,  $n$  molekül sayısını göstermek üzere,

$$\bar{C}_v = \left( \frac{\partial \bar{U}}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (2.26)$$

eşitliği ile tanımlanır.

Entalpi, basınç ve sıcaklık arasında  $H = f(P, T)$  bağıntısı ile verilmiş olsun. Bu ifadenin diferansiyeli alındığında,

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (2.27)$$

elde edilir. Durum değiştirme sırasında  $P = \text{sabit}$  ise,

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT \quad (2.28)$$

olur.

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{M} \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.29)$$

büyükliğüne sistemin sabit basınçtaki özgül ısısı adı verilmektedir. Sistemin sabit basınçtaki molar özgül ısısı  $n$  molekül sayısını göstermek üzere;

$$\bar{C}_p = \left( \frac{\partial \bar{H}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \cdot \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2.30)$$

eşitliği ile tanımlanır. Özgül ısının birimi:  $\text{kJ} / \text{kg}^0\text{K}$  veya  $\text{kJ} / \text{kmol}^0\text{K}$  dir.

### 2.5.1 Teknik İş ve Entalpi

Yukarıda entalpi konusu anlatılırken teknik işin

$$W = H_1 - H_2 = \Delta H \quad (2.31)$$

entalpi farkına eşit olduğu görülür. Teknik işin, doğrudan entalpi farkına eşit olması tüm basınç ve hacimler için geçerli olmaktadır. Buna göre,

$$H = u + P \cdot V \quad (2.32)$$

$$H_1 = u_1 + P_1 \cdot V_1 \quad , \quad H_2 = u_2 + P_2 \cdot V_2 \quad (2.33)$$

genel olarak yazılır. Bu ifadelerin diferansiyeli alındığında,

$$dH = du + P \cdot dV + V \cdot dP \quad (2.34)$$

Ana Kanun ifadesi

$$dq = du + P \cdot dV \quad (2.35)$$

olduğundan,

$$dH = dq + V \cdot dP \quad (2.36)$$

yazılabilir. Buradan,

$$-V \cdot dP = dq - dH \quad (2.37)$$

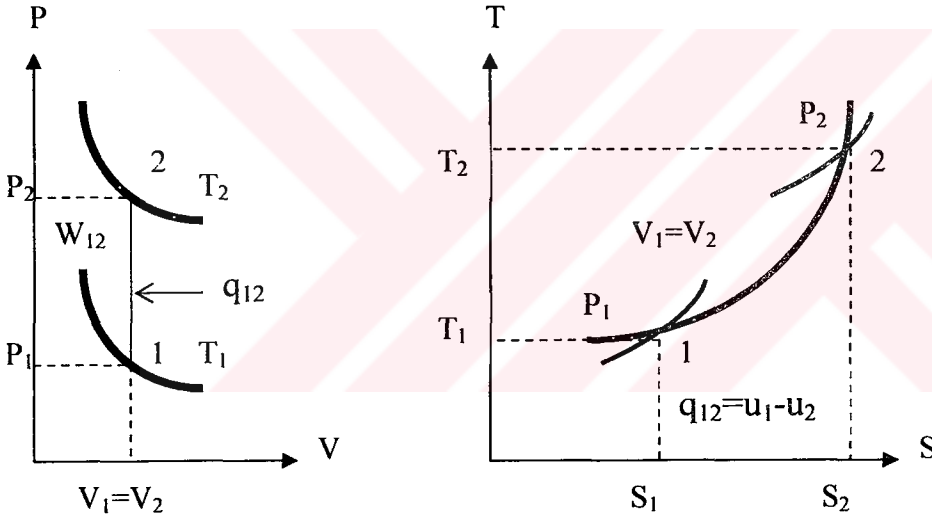
$$W_{12} = \int_1^2 (dq - dH) \quad (2.38)$$

yazılabilir.

## 2.5.2 Durum Değişimlerinde Entalpi ve Entalpi Değişimi

### 2.5.2.1 Sabit hacimde entalpi değişimi

Bu durum değişiminde hacmin sabit kalmasına karşılık, gaza verilen ısı gaz kütesinin basınç ve sıcaklığını arttırmaktadır. Dolayısı ile verilen ısı enerjisi, sistemin iç enerjisini arttırmaktadır.  $dV = 0$  olduğundan,  $W_{12} = \int P \cdot dV = 0$  dır.



Şekil 2.2 Sabit hacimde durum değişimi.

Termodinamiğin 1. kanuna göre verilen ısı ile birlikte iç enerji değişimi,

$$q_{12} = u_2 - u_1 + W_{12} \quad (2.39)$$

$$q_{12} = u_2 - u_1 = \int c_v \cdot dt = c_v \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.40)$$

$V_1 = V_2$  olduğundan Teknik iş:

$$W_{12} = -R \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.41)$$

$$dH = du + P \cdot dV + V \cdot dP = c_v \cdot dT + V \cdot dP \quad (2.42)$$

$$H_2 - H_1 = q_{12} + V_1 \cdot (P_2 - P_1) = q_{12} + R \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.43)$$

yazılabilir Burada  $P_2 \cdot V_2 > P_1 \cdot V_1$  ise, ısıtma hali vardır.  $W_{12}$  Teknik işi pozitiftir. İş, sisteme veriliyor demektir.  $P_2 \cdot V_2 < P_1 \cdot V_1$  olması halinde sabit hacimde (izokor) olarak ısı çekiliyor demektir ve teknik iş negatiftir. Bu durumda iş çevreye veriliyor demektir. Bu durumda yukarıda belirtilen

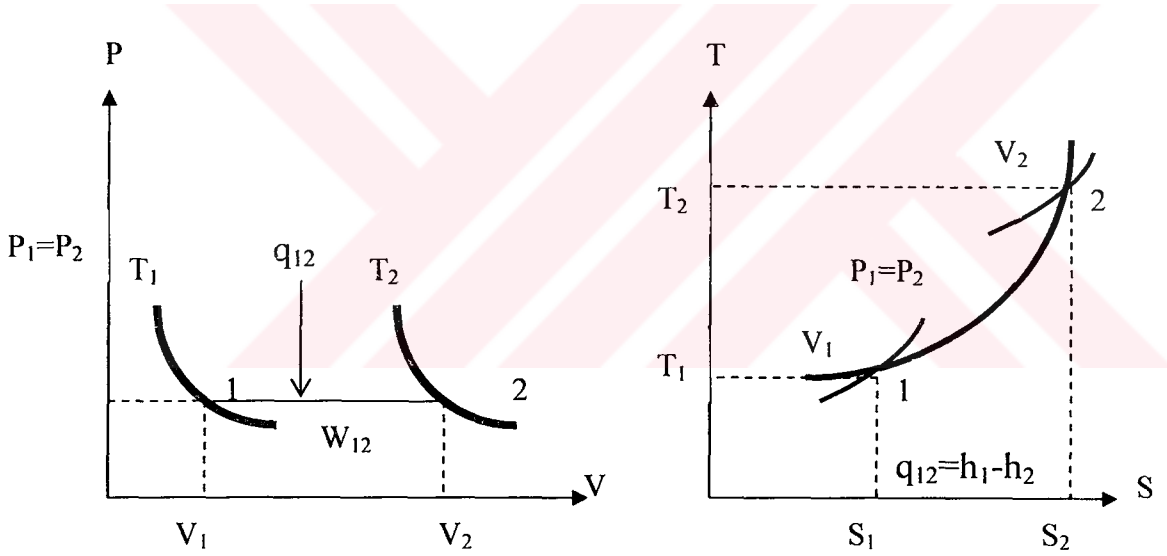
İfadelere göre sisteme verilen ısı:

$$q_{12} = H_2 - H_1 - V_1 \cdot (P_2 - P_1) = H_2 - H_1 - R \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.44)$$

dir.

### 2.5.2.2. Sabit basınçta entalpi değişimi

Bu durum değiştirmede basıncın sabit kalmasına karşılık, verilen ısı gaz kütesinin hacim ve sıcaklığını artırmaktadır. Dolayısı ile verilen ısı ile birlikte sistemin iç enerjisi artmakta ve bir kısım ısı ile de iş elde edilmektedir.



Şekil 2.3 Sabit Basınçta durum değiştirme

Termodinamiğin 1. Kanununa göre:

$$q_{12} = u_2 - u_1 + P_1 (V_2 - V_1) = R \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.45)$$

$$q_{12} = c_p \cdot (T_2 - T_1) \quad (2.46)$$

dir. Aynı zamanda  $dP = 0$  olduğundan,

$$W_{12} = \int V \cdot dP = 0 \quad (2.47)$$

$$dH = du + P \cdot dV + V \cdot dP \quad (2.48)$$

$$q_{12} = H_2 - H_1 \quad (2.49)$$

olur. Bu da sabit basınçta verilen ısının entalpi değişimine eşit olduğunu göstermektedir.

## 2.6 Entropi

Termodinamiğin birinci kanunu enerji hal-fonksiyonunun davranışının genel bir ifadesidir. Bunun gibi, ikinci kanun da entropi denilen bir başka hal fonksiyonunun genel davranışını belirtir. Herhangi bir hal değişikliğinde sistemin entropisindeki değişme

$$\Delta S \equiv \int_{T_1}^{T_2} \frac{dq_{ter}}{T} \quad (2.50)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Sistemin 1. halinden 2. haline tersinir olarak geçtiğini düşünelim, sistemin entropi değişimini hesaplamak için, her T sıcaklığında sistem tarafından soğurulan sonsuz küçük ısı miktarı bu T sıcaklığına bölünür ve bütün bu miktarlar toplanır. Entropi değişimleri, sistemi daima başlangıç halinden son haline tersinir bir yol üzerinden geçirerek hesaplanmalıdır. Bununla beraber, entropi bir hal fonksiyonudur ve bu sebeple  $\Delta S$  yola bağlı değildir ve  $(dq/T)$  terimi tam diferansiyel olarak ifade edilir . Bu iki deyim birbiriyle çelişiyor gibi görünmekle beraber gerçekte bir çelişki yoktur. Çünkü,

$$\frac{dq_{ter}}{T} \neq \frac{dq_{ter \sin mez}}{T} \quad (2.51)$$

olduğu unutulmamalıdır.

Buradaki durum  $\Delta H$  nin hesaplanmasında rastlanılanın aynıdır :  $\Delta H$  yola bağlı olmamakla beraber, yalnız sabit basınç altında sürdürülen bir olayda  $q'$  ye eşit olmaktadır.

### 2.6.1 Entropi ve Entropi Değişiminin Hesabı

Bir sistemin entropisi, sadece denge konumları için tarif edilmiştir. Bu denge konumlarından herhangi birisi için entropi sıfır kabul edilir ve diğer haller için hesaplanır.

Sadece tersinir hal değişimleri için entropi,  $dS = dq / T$  ifadesinden hesaplanabilir. Durum değiştirme tersinmez ise  $dS > \frac{dq}{T}$  eşitsizliği mevcut olacaktır. Bu halde entropi değişimi;

Başlangıç ve son noktalar arasında uygun bir tersinir hal değişimi tasarlanır, bu hal değişimi için entropi hesaplanır.

Başlangıç ve son noktalar için bu amaçla hazırlanmış tablolardan yararlanılarak entropiler okunur. Aralarındaki fark, entropi değişimini verir.

Entropi, sistemin diğer özellikleri cinsinden ifade edilebilir. Bu eşitliklerden başlangıç ve son noktalar için entropiler hesaplanır ve entropi değişimi bulunabilir.

Entropi farkı  $S$ , Termodinamiğin 1. Kanun ifadesi olan  $dq = du + P \cdot dV$  ile Termodinamiğin 2. Kanun ifadesi olan  $dS = dq / T$  eşitlikleri yardımı ile hesaplanabilir.

$$dq = du + P \cdot dV \quad (2.52)$$

$$dq = c_v \cdot dT + P \cdot dV \quad (2.53)$$

ifadesini  $T$  sıcaklığına oranlamakla:

$$dS = \frac{dq}{T} = c_v \cdot \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} \cdot dV \quad (2.54)$$

$$P \cdot V = R \cdot T \quad , \quad \frac{P}{T} = \frac{R}{V} \quad (2.55)$$

değişiklikleri yapılarak:

$$dS = c_v \cdot \frac{dT}{T} + R \cdot \frac{dV}{V} \quad (2.56)$$

eşitliği elde edilir. Bu eşitlik 1 başlangıç ve 2 son noktaları arasında integre edilerek, değişik durum büyüklükleri arasındaki entropi farkı:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.57)$$

Eş. 2.57 elde edilir. Durum değiştirmedeki 1 ve 2 durumları için ideal gazların durum eşitliği yazılır ve her iki eşitlik birbirine bölünürse, elde edilecek orantılar:

$$P_1 \cdot V_1 = R \cdot T_1 \quad (2.58)$$

$$P_2 \cdot V_2 = R \cdot T_2 \quad (2.59)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{P_2}{P_1} \quad , \quad \frac{V_2}{V_1} = \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{P_1}{P_2} \quad (2.60)$$

yazılabilir. Bu orantılar ve  $(c_p - c_v) = R$  yardımı ile yukarıda elde edilen 1. eşitlikten:



$$\Delta S = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + (c_p - c_v) \cdot \left[ \ln \frac{T_2}{T_1} + \ln \frac{P_1}{P_2} \right] \quad (2.61)$$

$$\Delta S = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} - c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + (c_p - c_v) \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2.62)$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} + R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2.63a)$$

Eş.2.63 elde edilir. Bu eşitlikten,  $(c_p - c_v) = R$  ve  $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{P_2}{P_1}$  eşitlikleri kullanılarak:

$$\Delta S = c_p \left[ \ln \frac{V_2}{V_1} + \ln \frac{P_2}{P_1} \right] + (c_p - c_v) \ln \frac{P_1}{P_2} = c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + c_p \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} + c_p \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} - c_v \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (2.63b)$$

ve

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = - \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.64)$$

yazılabilir. O halde yukarıdaki eşitlikten:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_p \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.65)$$

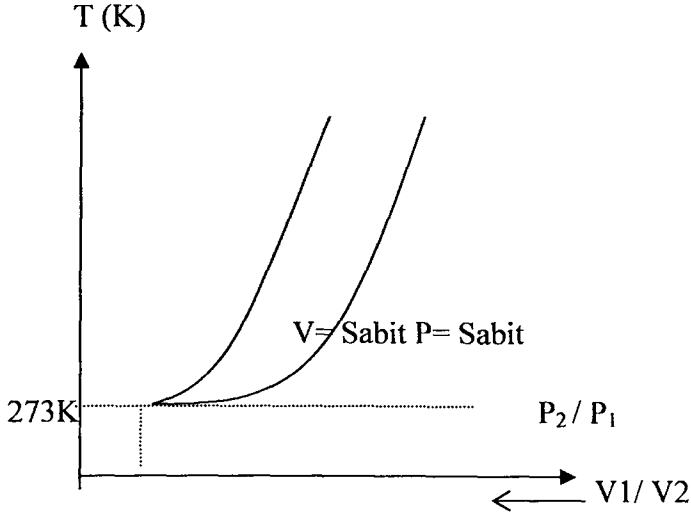
Eş.2.65 elde edilir. Yukarıda elde edilen 3 temel eşitlik, basit durum büyüklükleri olan T den herbiri ile duruma göre orantılı olarak elde edilmiş olur. Basit durum değiştirmelerdeki kısaltılmış entropi farkları ise:

### 2.6.1.1 Sabit hacimdeki durum değiştirmede:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_v \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = c_v \cdot \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.66)$$

### 2.6.1.2 Sabit basınçtaki durum değiştirmede:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = c_p \cdot \ln \frac{T_2}{T_1} = c_p \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.67)$$



Şekil 2.4 İzobar ve izokor durumların 273 K başlangıç noktasından itibaren entropi değişimi

### 2.6.1.3 Sabit Sıcaklıktaki durum değiştirmede :

$$\Delta S = R \cdot \ln \frac{V_2}{V_1} = R \cdot \ln \frac{P_1}{P_2} = c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (2.68)$$

Adayabatik durum değiştirmede:

$$ds = \frac{dq}{T} = 0 \text{ olduğundan } \Delta S = S_2 - S_1 = 0 \text{ yazılabilir.}$$

Bu bakımdan, bu durum değiştirmeye İzoentropik durum değiştirme de denir.

## 2.5 Faz Geçişleri

Maddenin bir fazı, maddenin özelliklerinin süreksiz olarak değiştiği, yüzeyle sınırlı homojen kısımdır. Farklı fazlar bir arada dengede bulunabilirler. Bunun için, farklı fazlar arasında kütle alışverişini engelleyen bir takım koşulların sağlanması gerekir. Bu koşullar iki fazın sıcaklıklarının, basınçlarının ve kimyasal potansiyellerinin (yani parçacık başına G, Gibbs serbest enerjisinin) aynı olmasıdır.  $G = E - TS + PV$  bu nedenle iki faz her basınç ve sıcaklık değeri için birbiriyle dengede olamaz, dengenin sağlandığı (T, P) noktaları ve (T, V) noktaları için  $G_{P,T} = 0 \Rightarrow G_{P,T} = \text{sabit}$ , düzlemlerinde faz denge eğrisi olarak bilinen eğriler üzerinden bulunur (Clausius-Claperyon Formülü sıcaklık değiştiği zaman dengede bulunan fazların basınçlarındaki değişimi verir.) Bu denklemlerde entropi (S) ve hacim (V) doğrusal bir fonksiyondur[67].

$$dG = -S dT + V dP \quad (2.69)$$

burada,

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p, V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T, \quad (2.70-2.71)$$

bulunur. Eğer

$$\ell = T (S_{\text{son}} - S_{\text{ilk}}) \quad (2.72)$$

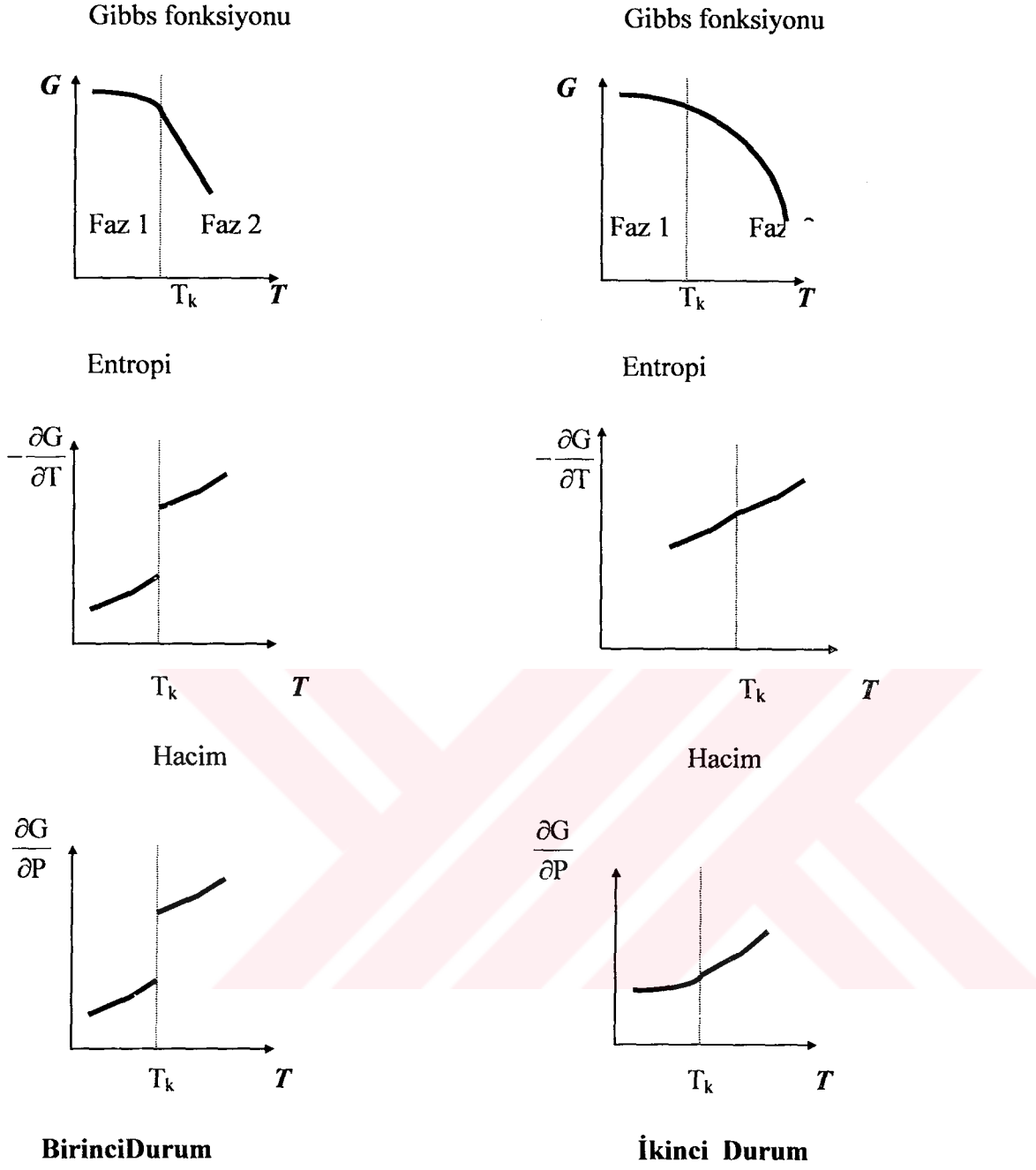
olarak tanımlanırsa , faz denge durumunda  $dG = 0$  olacağından

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{\ell}{T(V_2 - V_1)} \quad (2.73)$$

elde edilir.  $\ell$  burada gizli ısıyı (latent heat) göstermektedir. Faz denge eğrisinin davranışına göre faz geçişleri iki farklı durum gösterir.

**Birinci Durum:** (P, T) düzlemindeki faz denge eğrisi bir noktada (kritik nokta) sona erer, sıcaklığın ve basıncın kritik noktadaki değerlerinin üstünde madde daima homojendir. Kritik nokta ancak aralarındaki fark tamamen kantitatif olan (örneğin sıvı ve gaz fazları, birbirinden sadece moleküllerin arasındaki etkileşme derecesi bakımından farklıdır) fazlar söz konusu olduğunda var olur. Kritik noktada iki faz dengede bulunur. Farklı fazlar söz konusu olduğundan termodinamik fonksiyonlar (entopi, enerji, hacim,...) değişir. Bu yüzden gizli ısıdan söz edilebilmesi sonucu doğar. O halde birinci cins faz geçişinde Gibbs fonksiyonu geçiş noktasında sürekli fakat birinci türevleri süresizdir.

**İkinci Durum:** İki faz birbirinden kantitatif olarak farklı ise (farklı iç simetriler varsa, katı-sıvı ve aynı maddenin farklı kristal simetrilerine sahip cinsleri) kritik nokta olamaz, yani denge eğrisi ya sonsuza gider veya başka fazların denge eğrilerini keser. Geçiş noktasında iki faz aynıdır. Bu nedenle maddenin termodinamik fonksiyonları faz geçiş noktasında sürekli olarak değişir. Gizli ısıdan söz edilemez. Buna karşılık maddenin  $c$  özgül ısısı,  $\beta$  ısı genişleme katsayısı veya  $\gamma$  sıkışabilirliği süresizlik gösterir. Bu da ikinci cins geçiştir. Bu Gibbs fonksiyonunun ve birinci türevlerinin sürekli, ikinci türevlerinin süresiz olması demektir.



Şekil 2.5 Birinci ve İkinci durum Faz geçişleri

İkinci durum faz geçiş noktalarına kritik noktalar da denir.

DTA da ikinci durum faz geçişleri gözlenemez ancak birinci durum faz geçişleri gözlenebilir.

Bu tip geçişleri ancak kritik sıcaklık civarında oluşan piklerle görmek mümkün olur.

### 3. SIVI KRİSTALLER

Sıvı kristal hali maddenin özel durumunu gösterir. Bu özel durum sıvı ve katı haller arasında olan ve her birinin özelliklerine sahip bir durumdur. Bu durumda sıvı kristaller, sıvı gibi akışkan aynı zamanda katıları hatırlatan kısmi geçişli ve düzenli bir yapıya sahiptirler. Bu materyallerin hem akışkanlık özelliğine, hem de düzene sahip olmaları bu akışkanların anisotropik olduğunu gösterir. Birkaç farklı tipte sıvı kristalin varlığı bilinmektedir. Bunlar katı ve sıvı fazlar arasında yer aldığı için **mezofazlar** olarak tanımlanır.

Sıvı kristal fazları, mezofazı oluşturma metoduna göre **termotropik** (sıcaklığın etkisi), lyotropik (çözücünün etkisi) ve yüksek molar kütleyle (polimer) veya düşük molar kütleyle sahip olmasına göre sınıflandırılır.

Ayrıca sıvı kristal fazları, faza neden olan moleküllerin şekline göre de sınıflandırılabilir. Molekül çubuğu ise **kalamitik**, disk görünümünde yapı gösterirse **diskotik** sıvı kristallerdir.

#### 3.2 Mezofazı Oluşturma Şekline Göre Sıvı Kristaller

##### 3.2.1 Termotropik Sıvı Kristaller

Sıcaklığın etkisi ile termotropik sıvı kristaller oluşur. Termotropik sıvı kristaller, ortamdaki sıcaklık değişimine bağlı olarak bazı ara fazlar gösterir. Termotropik mesofaz, ısıtma veya soğutma sırasında kararlı veya kararsız olmasına göre ikiye ayrılır. Hem ısıtma hem de soğutma sırasında oluşan termodinamik olarak kararlı mesofazlara enansiyotropik, sadece soğutma prosesinde görülen termodinamik olarak kararsız mesofazlara monotropik fazlar denir. Enansiyotropik fazlar kristalin erime noktası ile clear (berraklaşma) noktası arasındadır. Clear noktası sıvının geri dönüşümlü olarak isotropik hale geçtiği sıcaklıktır. Termotropik mesogenlerin çoğu kovalent bağlıdır.

##### 3.2.2 Lyotropik Sıvı Kristaller

Sıvı kristallerin ikinci ana grubunu oluştururlar. Lyotropik sıvı kristaller, çözelti halindeki maddelerdir. Lyotropik sıvı kristallerin gösterdiği sıvı kristal fazlarının oluşması, maddenin uygun bir çözücü içinde belirli konsantrasyonda ve sıcaklıkta çözünmesiyle olur. Lyotropik mesogenlerin çoğu iyonik özelliktedir.

Bazı sıvı kristaller hem termotropik fazları hemde lyotropik fazları göstermektedir. Bunlara amfotropik sıvı kristaller denir (Sage, 1., 1990).

### 3.3 Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

1968'den önce sıvı kristaller yalnızca üzerinde deney yapılan maddelerdi. Bu tarihten sonra sıvı kristal göstergelerin (Liquid Crystals Display, LCD) geliştirilmesi üzerine tüm dünyada yoğun araştırmalara başlandı. Geçtiğimiz 10 yıl içinde LCD pazarında dikkate değer bir büyüme gözlenmiştir. Mobil bilgi iletim trendi geliştikçe cep telefonları, e-mail ve internet daha popüler hale gelecek, bu da LCD pazarında büyümeyi ve araştırmaları arttıracaktır.

Sıvı kristal displaylerin en çok kullanılan uygulama alanları dijital kol saatleri, hesap makinaları, masa üstü PC'ler, televizyonlar, elektronik not defteri (Personal Digital Assistants, PDA) ve otomotiv uygulamaları olarak verilebilir.

Sıvı kristallerin avantajları düşük güç kayıpları ve düşük voltajlarda çalışma özellikleridir. Bundan dolayı bir sayısal sıvı kristal displayde oda ışığında sayılar rahatlıkla görülebilmektedir

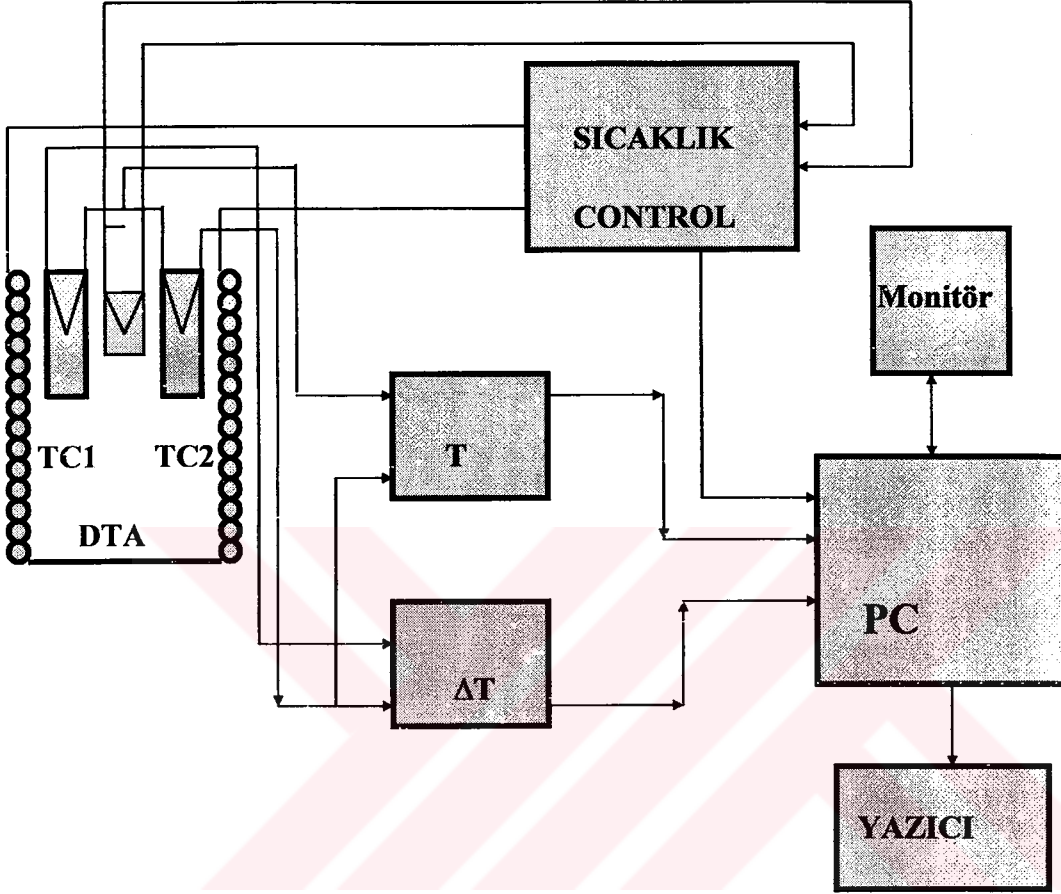
Uygulamalarda sıvı kristallerin çeşitli özelliklere sahip olması beklenir. Bu özellikler şöyle sıralanabilir;

- 1-Düşük optik anisotropi
- 2-Yüksek dielektrik anisotropi
- 3- Düşük viskozite
- 4-Yüksek elastikiyet sabiti
- 5-Yüksek optik anisotropi
- 6-Negatif dielektrik anisotropi

Verilmiş olan bu niteliklerin hemen tüm uygulamalarda olması beklenir ancak her biri ayrı, ayrı değişik uygulamaların "olmazsa olmaz" özelliğidir.Sıvı kristaller polimerlerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Ticari olarak uygun olmasından dolayı, eriyebilen sıvı kristaller polimer ana zincirlerinde kullanılmaktadır. Örneğin Hoechst-Celenase firması tarafından "Vektra" ismi altında satılan poliesterlerdir. En iyi bilinen ana zincir sıvı kristal polimeri aromatik poliamidlerdir. Londra'daki GEC's HIRST araştırma merkezindeki araştırmacılar sıvı kristal polimerlerin silinebilir kompakt disketler içinde ideal olduğunu göstermişlerdir.Kolesterik sıvı kristaller faz değişimleri sırasında renk değişimi gösterdiklerinden pek çok uygulama alanları vardır.

#### 4. DENEYSEL YÖNTEM

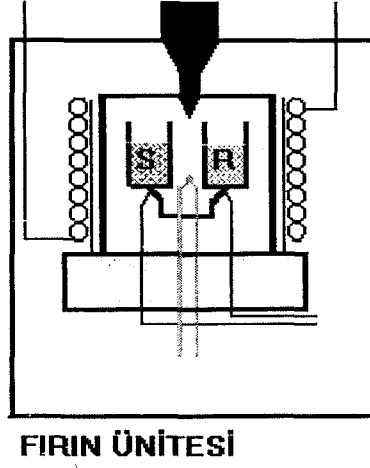
##### 4.1. Diferansiyel Termal Analiz (Dta) Yapımı Ve Blok Diyagramı



Şekil.4.1 DTA' nın blok diyagramı

## 4.2. Kullanılan Malzemeler ve Yapımı :

### 4.2.1 Isıtma Bloğu



Şekil 4.2 DTA'nın ısıtma bloğu

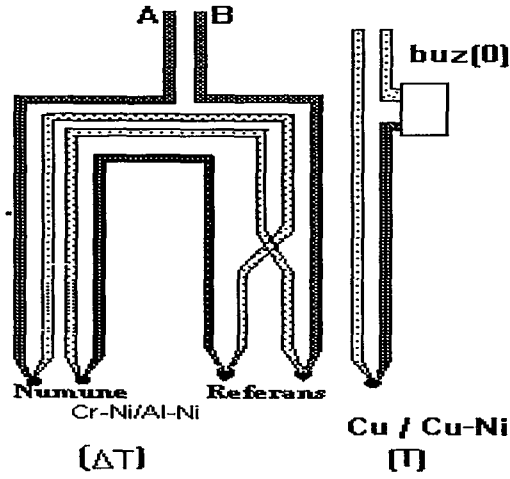
Isı iletimini sağlayan blok, silindir şeklinde bakır bir kütleden oluşur (Şekil 4.2). Bu bakır blokta referans ve örneğin yerleştirildiği kefe ve blok ile temaslarını engelleyen kefe taşıyıcısı bulunmaktadır. Bloğun çevresine 800 Watt güç sağlayacak şekilde krom-nikel tel sarılmıştır. Güç kontrolü krom-nikel rezistansın uçları arasındaki gerilimin bir varyak aracılığı ile değiştirilmesi ile yapılır. Gerilim kontrol altında tutularak bölmelerdeki (referans ve örnek) sıcaklık değişiminin ( $q$  ısıtma oranının) sabit kalması sağlanır.

Dış ortam tarafından absorblanan ısının olabildiğince az olması için blok çelik termos içine konulmuştur. Bu termos aynı zamanda sıvı azotun daha ekonomik kullanımına olanak sağlamaktadır.

### 4.2.2 Termoçiftler

( $\Delta T$ ) farkını ölçmekte kullanılan termoçiftler Kromel/Alumel (K tipi) olup numune ile referans arasına paralel olarak bağlanmıştır. Bloğun sıcaklığını ( $T$ ) kontrol etmek, örneğin ve referansın sıcaklığını okumak (buzun üçlü noktasına göre) içinse Bakır/Konstantan (T tip) termoçiftler kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda yapılan ölçümlerde genellikle Kromel/Alumel ve Platin alaşımli termoçiftler kullanılmaktadır.





Şekil 4.3  $\Delta T$  ve  $T$  ölçümü için termočiftlerin bağlantı şekli

#### 4.2.3 Veri ve Bilgi İşlem Ünitesi



Şekil 4.4 DTA'nın bilgi işlem ünitesi

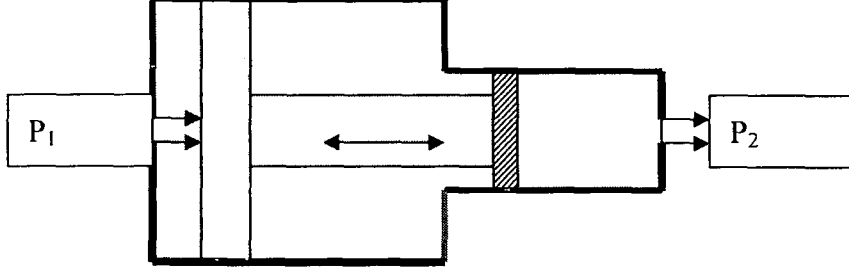
Bu ünite üç temel parçadan oluşmaktadır.

1. Data logger A/D dönüştürücü olup gelen verileri bilgisayara aktarır
2. Data logger'in kontrolü ve dataların kaydedilmesi ve gerekli hesaplamaların yapılması için Pentium 75 MHz mikroişlemcili bir bilgisayar.
3. Bilgisayarda depo edilen verilerden elde edilen DTA eğrilerinin kağıda aktarılmasını sağlayan yazıcı.

#### 4.2.4 Basınç Ünitesi

DTA' nın basınç ünitesi bir çift piston ve azot gazı tüpü ile oluşmaktadır. DTA gerecinde yüksek basınç' a ulaşabilmek için basınç dönüştürücü kullanıldı.

Basınç dönüşümleri, pistonların farklı çaplarının oluşturduğu basınç kuvvetlerinin sabit kalmasıyla basınç odalarında farklı basınçlar elde edildi.



Şekil 4.5 DTA'nın basınç ünitesi

Var olan iki eş basınçlı ancak farklı çaplardaki pistonlarda sabit olan basınç kuvvetiyle piston hareketinin değişmesi sonucunda ikinci pistondaki basınç yükselmektedir. Piston kolunda oluşan sürtünmeler ihmal edilirse en genel olarak eşitlik (4.1) ile ifade edilmektedir.

Basınç Kuvveti ;

$$F = r_1^2 \pi / 4 \times P_1 \quad (4.1)$$

elde edilir.

Ve ikinci pistondaki basınç odasında oluşan basınç ise (4.2) eşitlik ile ifade edilmektedir.

$$P_2 = (F / r_2^2 \pi) \quad (4.2)$$

ve basınç yarıçapları oranına bağlıdır. Ve DTA gerecinde kullanılan piston 1/2 oranında, basınç dönüşümü ise 1/4 oranında olmaktadır.

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu bölümde yapılan ölçümlerle ilgili hesapların analizi yapılarak gerekli olan eşitlikler elde edilmiş ve YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Atom ve Molekül Fiziği Laboratuvarında gerçekleştirilen bilgisayar ile kontrol edilen DTA gerecinin kalibrasyonu yapılarak, değişik maddelere ait DTA eğrilerinden alınan verilerden örneklerin katı - sıvı geçişi sırasında ortaya çıkan entalpilerindeki değişimler incelenmiştir. Sonuçlar "Thermodynamic and Physical Property Data (Daniels, T.,1974)" isimli kitapta verilen değerlerle karşılaştırılmış hata sınırları içinde elde edilen sonuçların uyumlu olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu sonuçların ARÇELİK firmasının AR-GE bölümünde bulunan DSC'den (Differansiyel Scanning Calorimeter) alınan Benzoik asit, Potasyum nitrat ve BERLİN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ' nden alınan sıvı kristal bileşiklerine ait ölçüm sonuçları ile karşılaştırılması da yapılmıştır.

### 5.1 Entalpideki Değişimin ölçülmesi

DTA daki entalpi değişim hesaplamaları; Beken. M (1996), Barrall. E (1972) ve Mackenzie.R.C (1972) kaynaklarından yararlanılarak türetilmiştir.

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_s} mc_p dT \quad (5.1)$$

olarak yazabiliriz.  $c_p$  için Eş. 2.15' Eş.2.46 yardımı ile düzenlersek,

$$c_p = \left[ K \frac{\Delta T}{q} + \left( K \frac{\Delta T}{q} + C_s \right) \left( \frac{1 - \frac{dT_s}{qdt}}{\frac{dT_s}{qdt}} \right) \right] \quad (5.2)$$

eşitlik 5.3 elde edilir.

$$c_p = \left[ K \frac{\Delta T}{q} + \left( K \frac{\Delta T}{q} + C_s \right) \left( \frac{1 - \frac{dT_s}{qdt}}{\frac{dT_s}{qdt}} \right) \right] \quad (5.3)$$

$$c_p = \left[ K \frac{\Delta T}{q} + \left( K \frac{\Delta T}{q} + C_s \right) \left( \frac{qdt}{dT_s} - 1 \right) \right] \quad (5.4)$$

$$c_p = \left[ K \frac{\Delta T}{q} + K \frac{\Delta T}{q} \left( \frac{qdt}{dT_s} - 1 \right) + C_s \left( \frac{qdt}{dT_s} - 1 \right) \right] \quad (5.5)$$

$$c_p = \left[ K \frac{\Delta T}{q} \left( 1 + \frac{qdt}{dT_s} - 1 \right) + C_s \left( \frac{qdt}{dT_s} \right) - C_s \right] \quad (5.6)$$

$$c_p = \left[ K \Delta T \left( \frac{dt}{dT_s} \right) + C_s \left( \frac{dT_r}{dt} \right) \left( \frac{dt}{dT_s} \right) - C_s \right] \quad (5.7)$$

olarak buluruz. Bu eşitliği Eş. 2.15da yerine koyarsak,

$$\Delta H = \left[ \int_{t_h}^{t_s} K \Delta T dt + \int_{T_{rh}}^{T_{rs}} C_s dT_r - \int_{T_{sb}}^{T_{ss}} C_s dT_s \right] \quad (5.8a)$$

$$\Delta H = \left[ K \int_{t_h}^{t_s} \Delta T dt + C_s (T_{rs} - T_{rh}) - C_s (T_{ss} - T_{sb}) \right] \quad (5.8b)$$

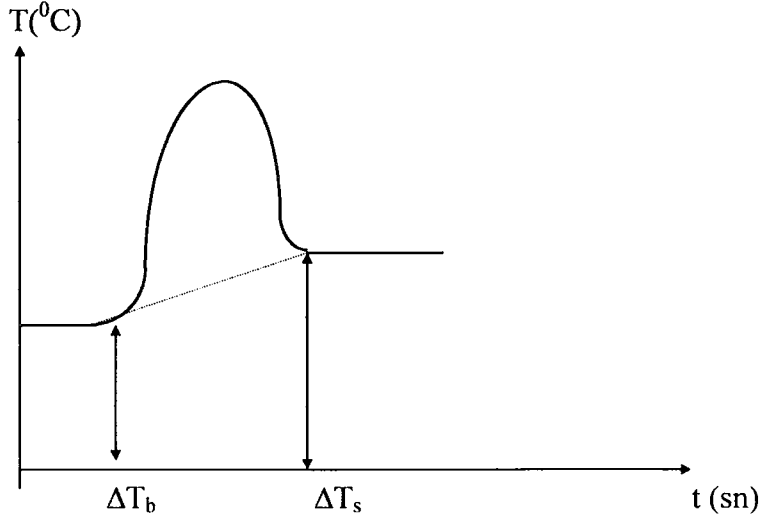
$$\Delta H = \left[ K \int_{t_h}^{t_s} \Delta T dt + C_s (T_{rs} - T_{rh} - T_{ss} + T_{sb}) \right] \quad (5.8c)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_b &= -(T_{rh} - T_{sb}) \\ \Delta T_s &= (T_{rs} - T_{ss}) \end{aligned} \right\} \quad (5.9)$$

olmak üzere,

$$\Delta H = K \int_{t_h}^{t_s} \Delta T dt + c_s (\Delta T_s - \Delta T_b) \quad (5.10)$$

bulunur. Sağ taraftaki 1. terim DTA pikinin altında kalan alanı verir. İkinci terim ise temel çizgiye bağlı düzeltme terimidir. Eğer  $\Delta T_s$ ,  $\Delta T_b$  'a eşit olursa temel çizgi pikin başlangıcında ve bitiminde aynı seviyede olur.



Şekil 5.1 Sıcaklık-zaman eğrisi

Sistemin geometrisine ve ısıya bağlı katsayıları içermek ve A, mutlak pik alanı (temel çizgiye bağlı gerekli düzeltmeler yapıldıktan sonraki net alan) olmak üzere, örneğin entalpisindeki değişim Hatakeyama.T ve Liu Zhenhai [Handbook of Thermal Analysis John Wiley & Sons Ltd.] (1998)' e göre;

$$\Delta H = \frac{A}{Zm} \quad (5.11)$$

olarak bulunmuş olur. Z nin belirlenmesi, ancak deneysel yolla olur. Çalışmamızda bu katsayının belirlenmesi ve DTA gerecinin kalibrasyonu için örnek olarak entalpsi ve erime sıcaklıkları bilinen benzoik asit ( $C_6H_5CO_2H$ ), üre, indium ve potasyum nitrat ( $KNO_3$ ) kullanılmıştır. Referans olarak inert bir malzeme olan alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) kullanılmıştır. Pik alanının birimi, referans ve örnek arasındaki sıcaklık farkını okuyan termoçiftlerden, bilgisayar yardımı ile gerilim cinsinden okunarak herhangi bir çevirme işlemi yapılmadan **gerilim** × **zaman** şeklinde alınmıştır. Buna bağlı olarak deneyin geometri sabitinin birimi Eş. 5.11'den birim analizi yapıldığında,

$$Z = \frac{A}{\Delta H m} \equiv \frac{[vT]}{\left[ \frac{E}{M} \right]} \equiv \frac{V \cdot s}{Joule} \equiv \frac{V}{Joule/s} \equiv \frac{V}{Watt} \quad (5.12)$$

olarak bulunur. Alanın hesaplanması için DTA eğrisinde pikin başlangıç ve bitim noktalarına bağlı olarak

$$v_d = at + b \quad (5.13)$$

(en küçük kareler yöntemi ile bulunan) lineer denklemden, t zamanına bağlı olarak elde edilen  $v_d$  değerleri pikin genliğini belirleyen DV değerlerinden çıkarılarak

$$Dv_d = Dv - v_d \quad (5.14)$$

gerilim (mV) cinsinden  $Dv_d$  düzeltilmiş sıcaklık farkları bulunmuştur. Böylece pik, başlangıcı ve bitimi sıfır seviyesinde olan yeni bir temel çizgi üzerine taşınmıştır. Bu durumda mutlak pik alanı A,  $Dv_d$  değerleri kullanılarak

$$A = \frac{\Delta t}{3} \left[ \begin{aligned} &(\Delta v_{d0} + \Delta v_{d(2n)}) + 4(\Delta v_{d1} + \Delta v_{d3} + \dots + \Delta v_{d(2n-1)}) \\ &+ 2(\Delta v_{d2} + \Delta v_{d4} + \dots + \Delta v_{d(2n-2)}) \end{aligned} \right] \quad (5.15)$$

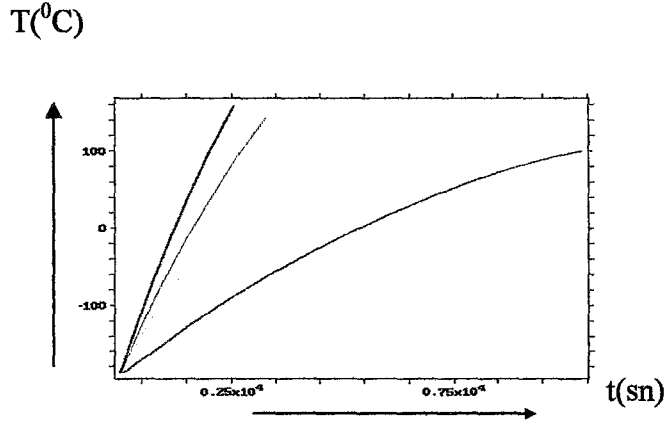
şeklinde tanımlanan Simpson kuralı (Handbuch der Mathematik, 456, 1972, Buch und Zeit Ver. Ges. M.B.H., Köln) yardımı ile bilgisayarda hesaplanmıştır. Burada 2n toplam veri sayısı olmak üzere

$$\Delta t = \frac{(\Delta v_{d0} + \Delta v_{d(2n)})}{2n} \quad (5.16)$$

iki ölçü arasındaki süredir. Ve ölçüm aldığımız örneklerin fiziksel değerleri (entalpi, erime noktaları....) tablo 5.1 de verilmektedir.

## 5.2 Sistemin Kalibrasyonu

Gerçekleştirilen DTA gerecinin kalibrasyonu ilk olarak sistemde kullanılan termoçiftlerin doğru veri aktarması için yapılır. Bu sebeple kullandığımız termoçiftler üretici firma tarafından verilen sıcaklık-gerilim değerlerine uygun olarak kalibre edilmiştir. İkinci olarak elde edilen piklerin Bölüm 5.1'e bağlı olarak yapılacak alan hesaplarıdır. Bu nedenle ilk önce sistemin ısıtıcıya bağlı olarak ısıtma hızları kontrol edilmiştir (Şekil 5.2).

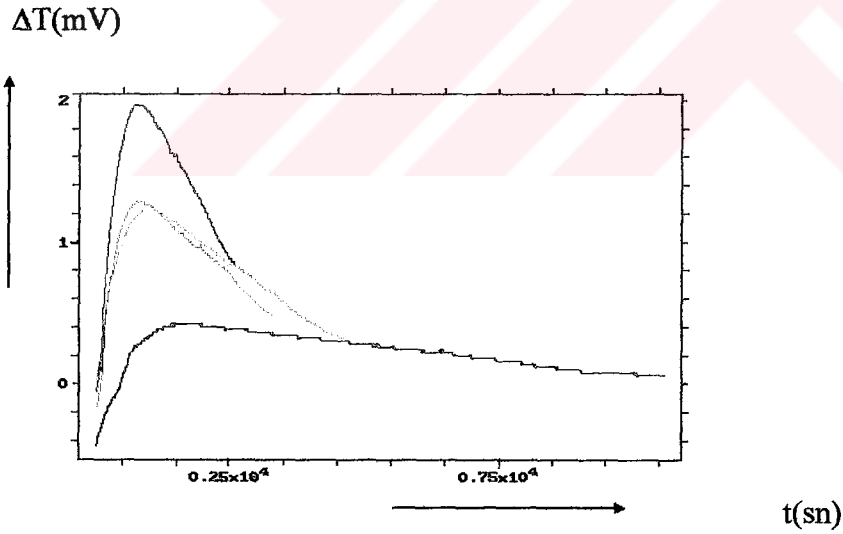


Şekil 5.2 Isıtma hızı eğrileri

Referans ve örnek tarafında  $Al_2O_3$  kullanılarak, bu malzemenin bilinen ısı kapasitesinden Eş. 5.7 yardımı ile  $K$  katsayısı daha sonrada ısı iletimine ve sistemin geometrisine bağlı  $Z$  kalibrasyon katsayısı Eş. 5.12 yardımı ile

$$Z=9030 \mu V/W$$

olarak belirlenmiştir. Isıtma hızlarına bağlı olarak referans malzemedeki temel çizginin değişimi Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3 Referans malzemeye bağlı olarak farklı ısıtma oranlarında temel çizginin değişimi.

Böylece aygıtın kalibrasyon işlemi tamamlanmış olur. Kalibrasyonu yapılmış olan DTA aygıtı ile değişik maddeler kullanılarak yapılan ölçümlere ait yorum ve tartışma bir sonraki bölümde yapılmıştır.

### 5.3 Ölçümler

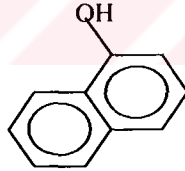
Bu Bölüm de üzerinde çalışılan bileşiklerin DTA sonuçları ve yapıları belirlenen verileri sunulmuş, DTA sonuçları şekiller ile birlikte verilmiştir. Tablolar farklı basınçlarda entalpi ve kritik sıcaklıklarını  $P(\text{atm})=T(\text{C})$  ve  $P(\text{atm})=H(\text{joule/gr})$  olarak gösterilmiştir. Ayrıca yapılan çalışmalar iki farklı grup altında incelenmiş olup ve her iki grup bileşiklerinde hedeflenen çalışma aynı yönde olmuştur. Burada hedeflenen çalışma malzemelerin farklı yüksek basınç ortamındaki katı-sıvı, katı-katı geçişlerinde kritik sıcaklığın belirlenmesi ve entalpinin yüksek basınç ortamlarına bağlı olarak değişim incelenmiştir.

#### 5.3.1 Organik Birleşiklerin İncelenmesi

$\alpha$ - Naftol ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ ), 2- Metil İndol ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ ), o- Fenilendiamin ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ ), Rezorsin ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ), bileşiklerin faz geçişlerinde yapısal bir bozulma gözlenmiştir, dolayısıyla bu tip birleşikleri farklı basınçlarda incelerken her seferinde yeni bir örnek kullanılmıştır.

Aşağıda  $\alpha$ - Naftol ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ ), 2- Metil İndol ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ ), o- Fenilendiamin ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ ), Rezorsin ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ), bileşiklerin basınca bağlı bir atmosfer ile 260 atmosfer ( $1\text{atm} < P < 260\text{ atm}$ ) aralığındaki ölçüm sonuçları verilmiştir.

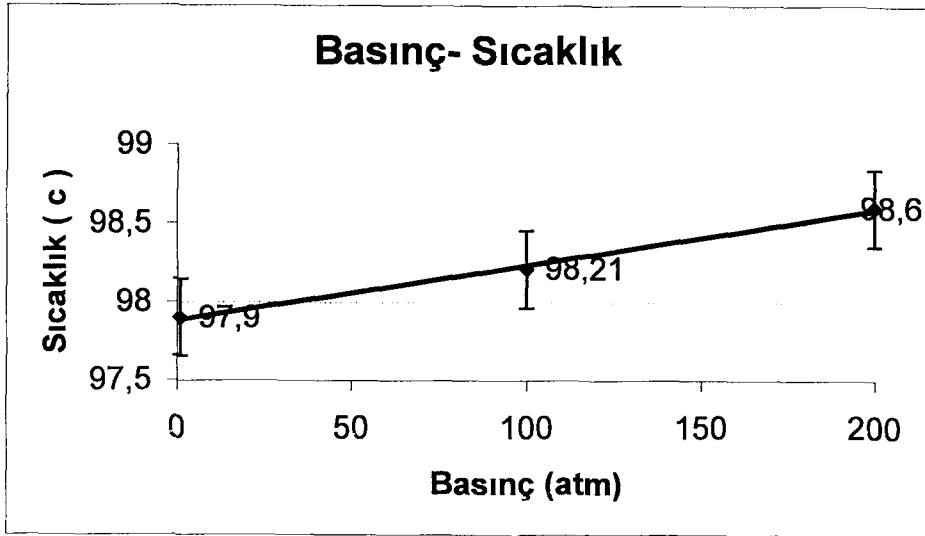
I.) $\alpha$ -Naftol ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ ):



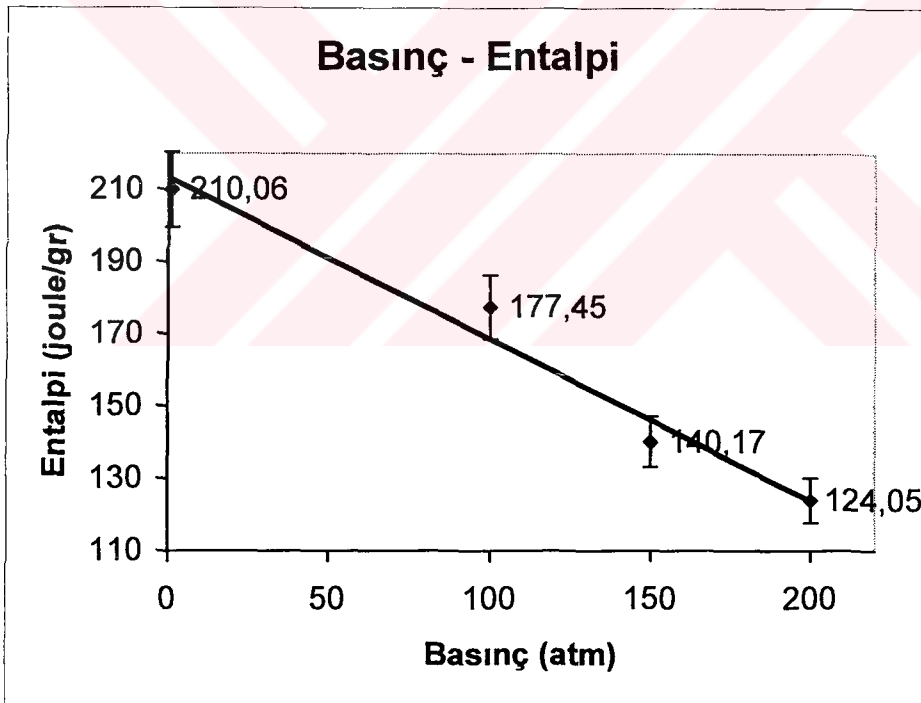
Çizelge 5.1  $\alpha$ -Naftol ( $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri.

P (atm)	q(C/dak)	M(gr)	$\Delta H$ (joule/gr)	$T_{\text{erime}}(^{\circ}\text{C})$
1	8,288	0,026	210,06	97,9
100	7,387	0,029	177,45	98,21
150	7,49	0,029	140,17	98,5
200	6,878	0,028	124,05	98,6

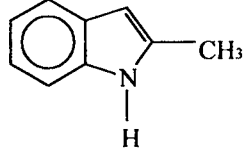




Şekil 5.4a  $\alpha$ -Naftol ( $C_{10}H_8O$ )' un Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi %0.25 hata payı ile gösterilmiştir.

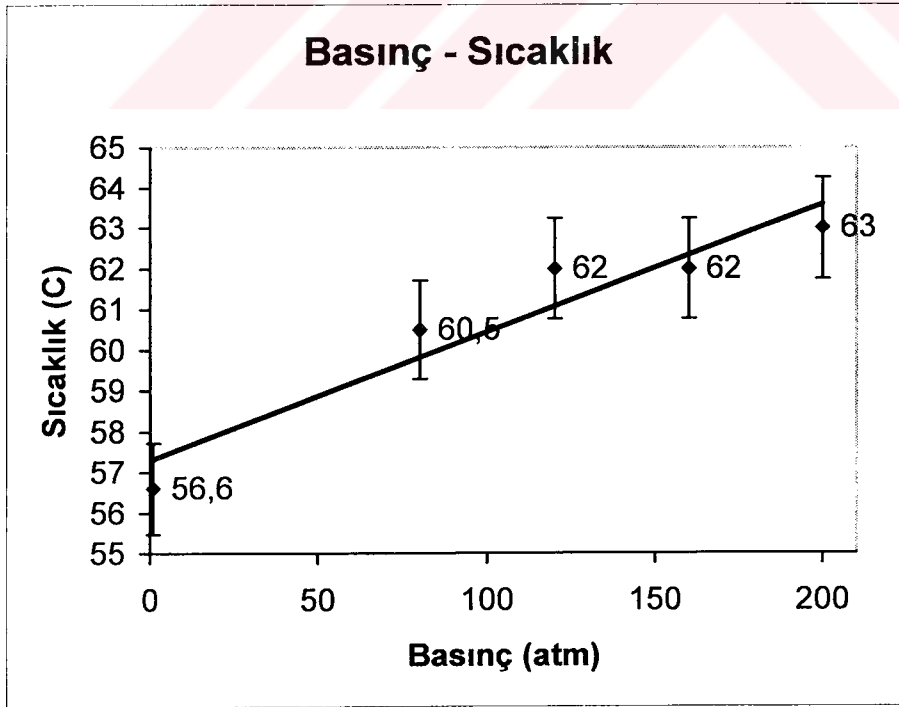


Şekil 5.4b  $\alpha$ - Naftol ( $C_{10}H_8O$ )' un Basınca bağlı Entalpinin değişimi hata %5 hata payı ile gösterilmiştir.

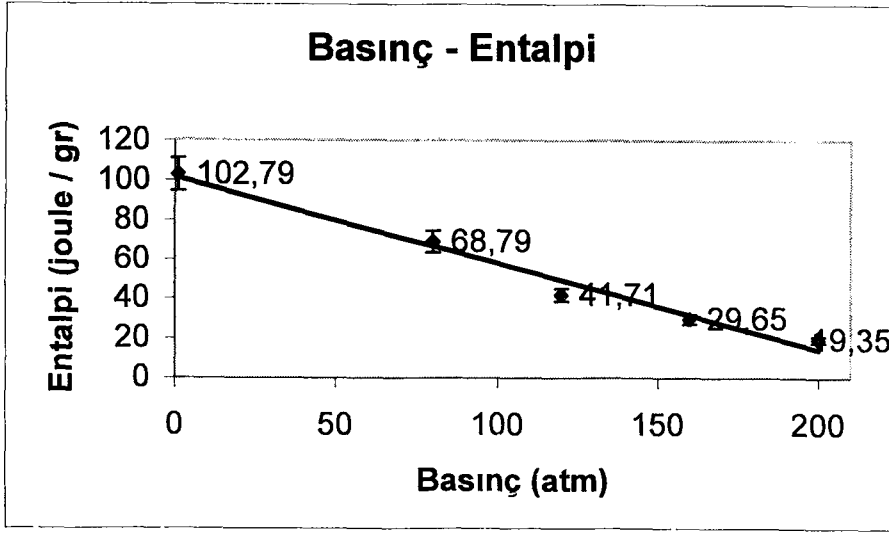
II.) 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ ):

Çizelge 5.2 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri

P (atm)	Q(C/min)	m(gr)	$\Delta H$ (joule/gr)	$T_{crime}(^{\circ}C)$
1	7,359	0,007	102,79	56,6
80	6,937	0,009	68,799	60,5
120	7,606	0,008	41,717	62
160	7,605	0,007	29,655	62
200	7,573	0,007	19,354	63

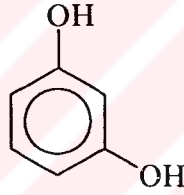


Şekil 5.5a 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )' un Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi %2 hata payı ile gösterilmiştir.



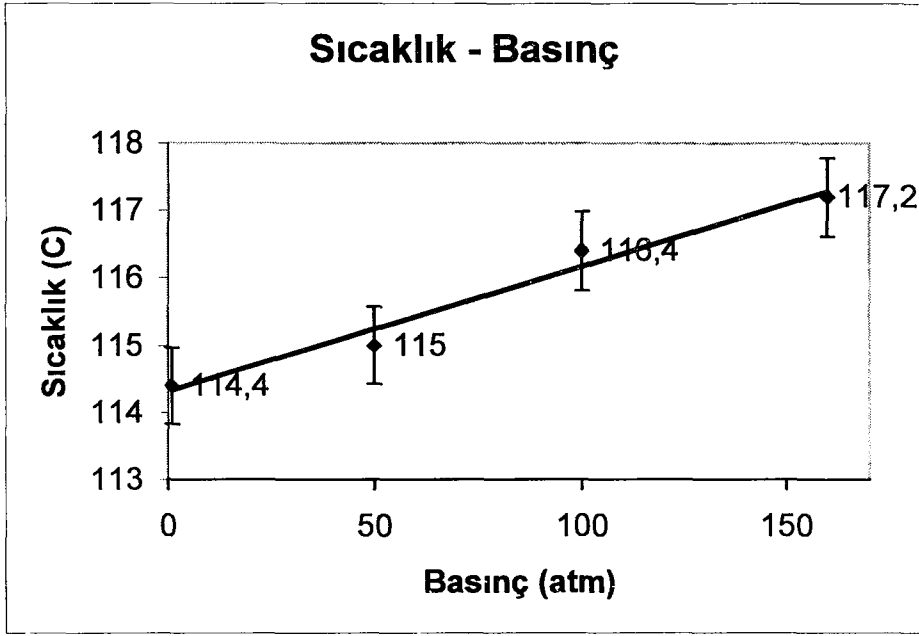
Şekil 5.5.b 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )' un Basınca bağlı Entalpinin değişimi %2 hata payı ile gösterilmiştir.

III.) Rezorsin ( $C_6H_6O_2$ ):

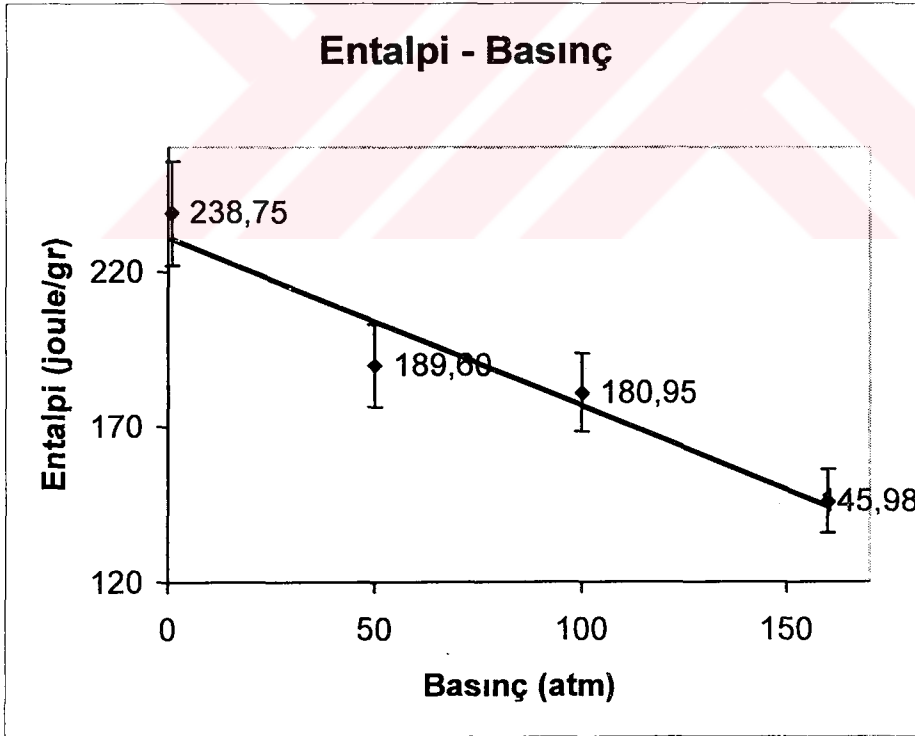


Çizelge 5.3 Rezorsin ( $C_6H_6O_2$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri

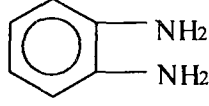
P (atm)	q(C/min)	m(gr)	$\Delta H$ (joule/gr)	$T_{erime} (^{\circ}C)$
1	7,48095	0,0421	238,756	114,4
50	8,6136	0,0441	189,609	115
100	8,68809	0,0384	180,951	116,4
160	8,765787	0,041	145,989	117,2



Şekil 5.6a Rezorsin ( $C_6H_6O_2$ )' un Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi %0.5 hata payı ile gösterilmiştir.

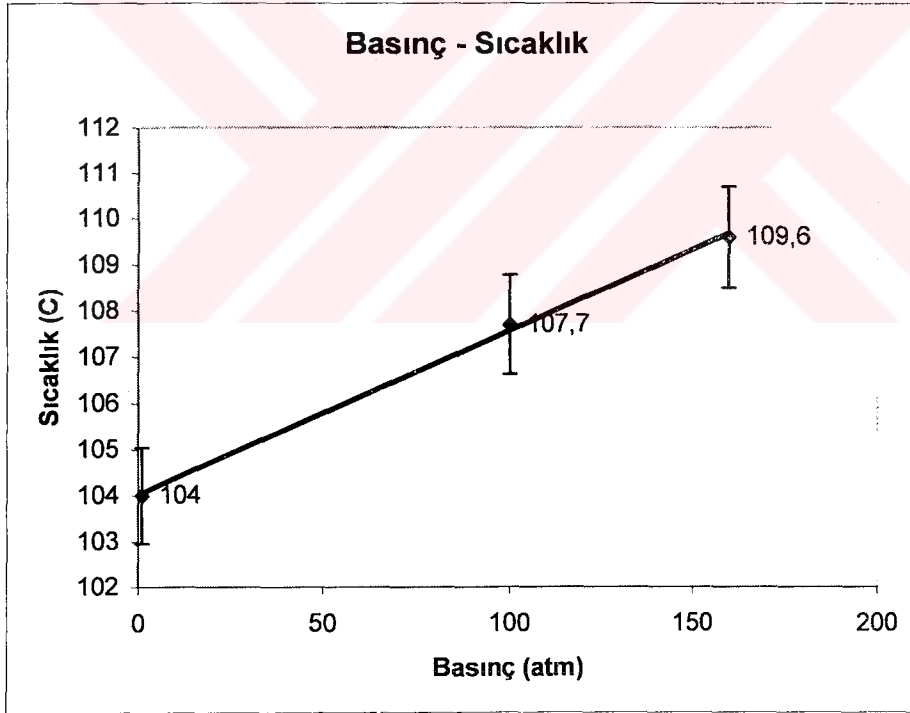


Şekil 5.6b Rezorsin ( $C_6H_6O_2$ )' un Basınca bağlı Entalpinin değişimi %6 hata payı ile gösterilmiştir.

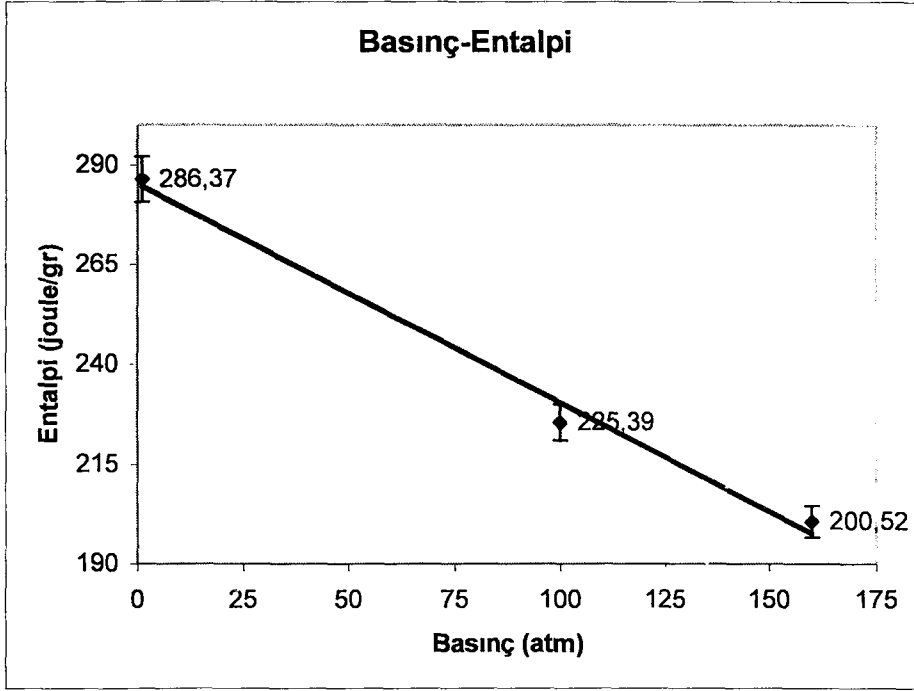
IV.) o-Fenilendiamin (  $C_6H_8N_2$  )

Çizelge 5.4 o-Fenilendiamin (  $C_6H_8N_2$  )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri

P (atm)	q(C/min)	m(gr)	$\Delta H$ (joule/gr)	$T_{erime} (^{\circ}C)$
1	7,65	0,0449	286,37	104
100	8,15	0,041	225,39	107,7
160	8,91	0,0384	200,52	109,6



Şekil 5.7a o-Fenilendiamin (  $C_6H_8N_2$  )' un Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi %1 hata payı ile gösterilmiştir.



Şekil 5.7b o-Fenilendiamin (  $C_6H_8N_2$  )' un Basınca bağlı Entalpinin değişimi %2 hata payı ile gösterilmiştir.

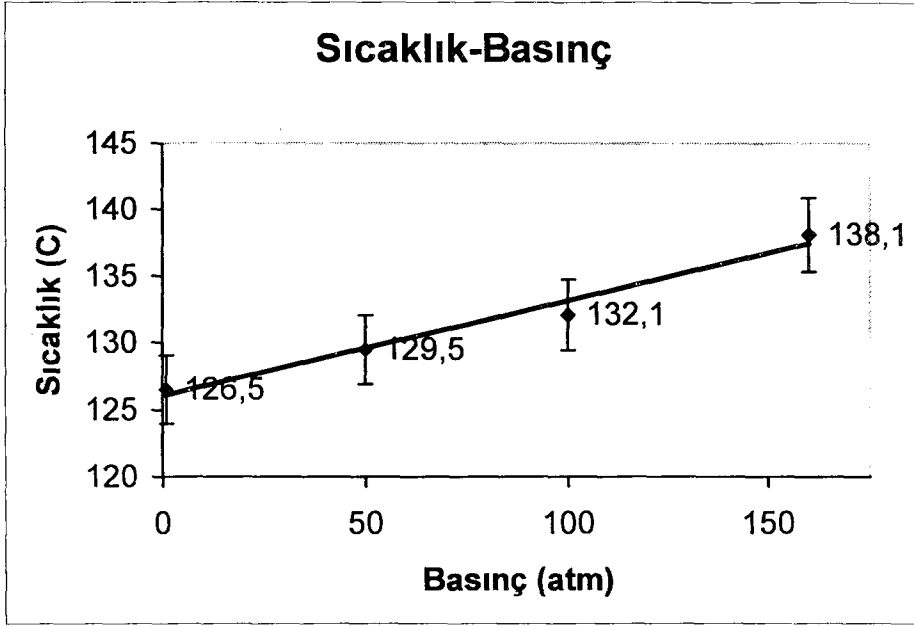
### 5.3.2 Polimerlerin İncelenmesi

Orta ve alçak yoğunluklu polietilen bileşikleri farklı basınçlarda incelerken her seferinde yeni bir örnek kullanılmıştır.

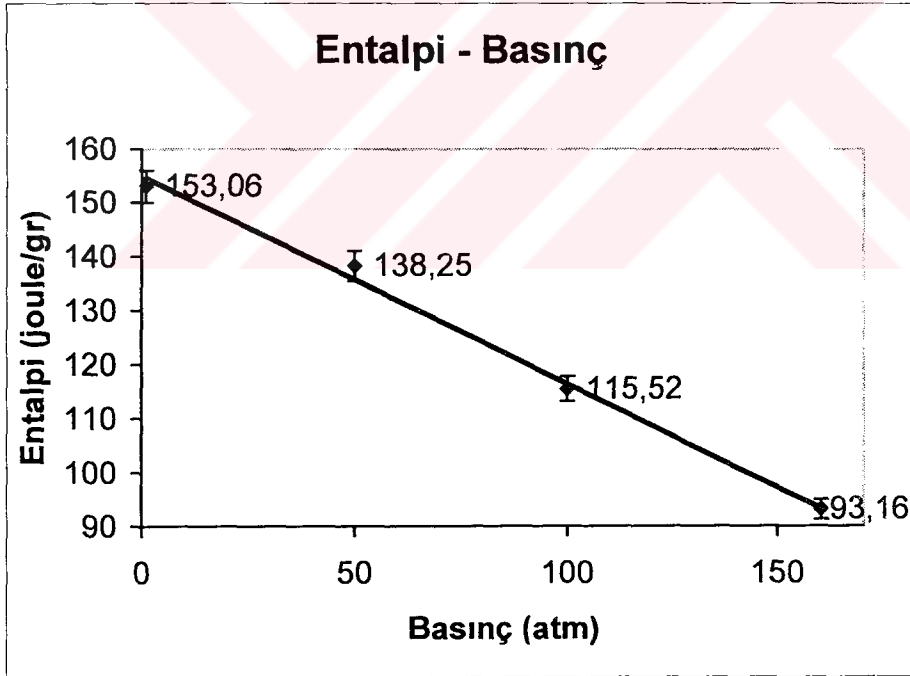
Aşağıda, orta ve alçak yoğunluklu polietilen bileşiklerin basınca bağlı bir atmosfer ile 200 atmosfer (  $1 \text{ atm} < P < 200 \text{ atm}$  ) aralığındaki ölçüm sonuçları verilmiştir.

Çizelge 5.5a Orta yoğunluklu polietilen' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri

P (atm)	Q(C/min)	m(gr)	$\Delta H$ (joule/gr)	$T_{erime} (^{\circ}C)$
1	7,90	0,0429	153,06	126,5
50	8,27	0,0232	138,25	129,5
100	8,92	0,0308	115,52	132,1
160	7,55	0,0277	93,16	138,1



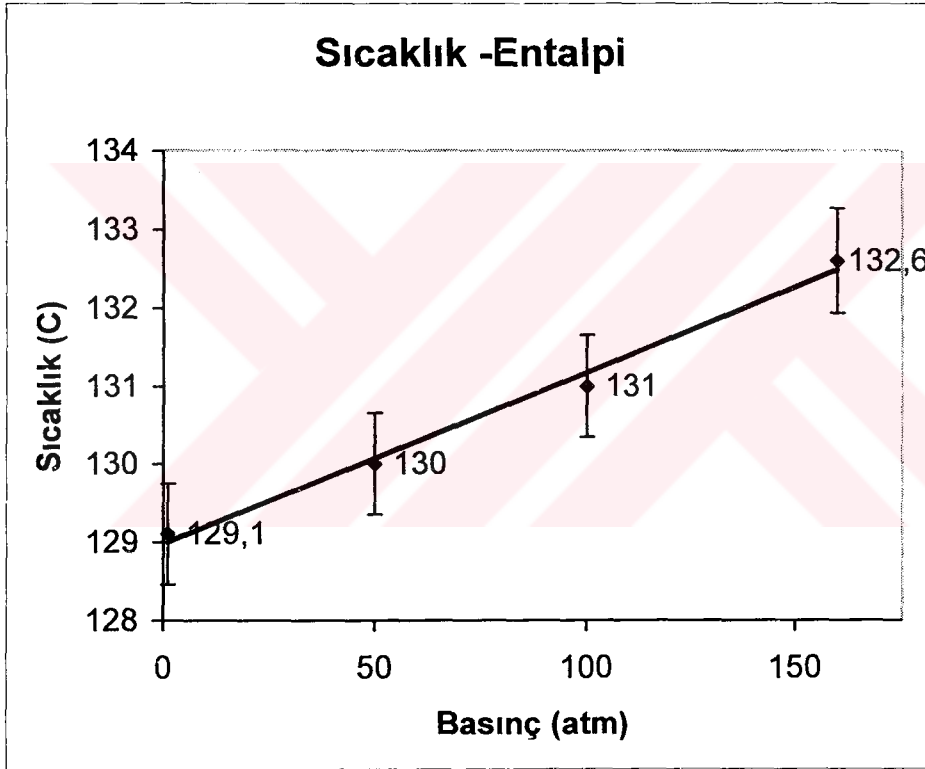
Şekil 5.8a Orta yoğunluklu polietilen' in Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi %2 hata payı ile gösterilmiştir.



Şekil 5.8b Orta yoğunluklu polietilen' in Basınca bağlı Entalpisinin değişimi %2 hata payı ile gösterilmiştir.

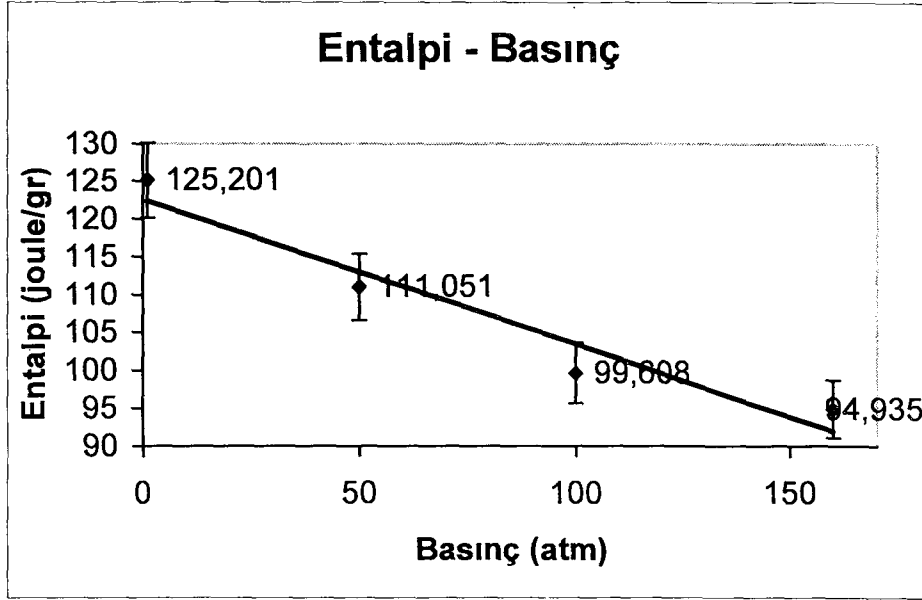
Çizelge 5.5b Alçak yoğunluklu polietilen' in farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri

P (atm)	q(C/min)	m(gr)	$\Delta H$ (joule/gr)	$T_{erime} (^{\circ}C)$
1	7,75	0,0151	125,201	129,1
50	8,84	0,015	111,051	130
100	8,95	0,0204	99,608	131
160	8,95	0,0141	94,935	132,6



Şekil 5.9a Alçak yoğunluklu polietilen' in Basmaça bağı Kritik sıcaklığının değışimi %0.5 hata payı ile gösterilmiştir.





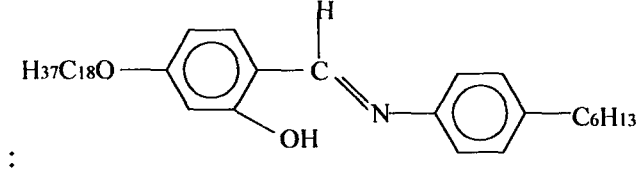
Şekil 5.9b Alçak yoğunluklu polietilen' in Basınca bağlı Entalpinin değişimi %4 hata payı ile gösterilmiştir.

### 5.3.3 Sıvı Kristallerin İncelenmesi

$C_{37}H_{59}NO_2$ ,  $C_{37}H_{59}NO_3$ ,  $C_{41}H_{67}NO_2$  sıvı kristal gruplarının faz geçişlerinde yapısal bir bozulma gözlenmedi. Bu tip bileşikler farklı basınçlarda incelerken, her seferinde aynı örnek kullanılarak birden fazla ölçüm alındı. Böylelikle farklı iki durum için, kritik sıcaklık değişimi ve faz geçişlerindeki entalpinin değişimi incelenebildi.

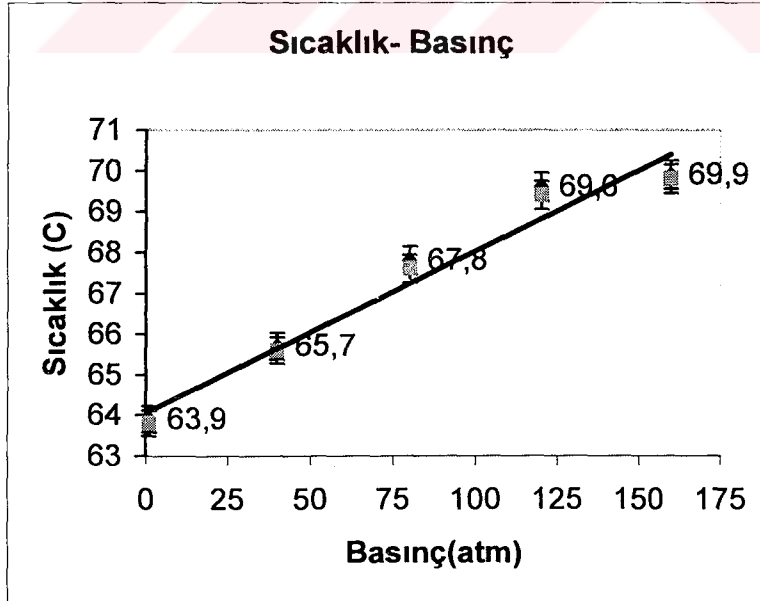
Yapısal bozulmaya uğrayan bileşiklerin farklı basınçlardaki kritik sıcaklık değişimleri ve faz geçişlerinde entalpi değişimleri tespit edilerek, faz geçişlerinde yapısal bozulma gözlemlenmeyen Sıvı Kristal gruplarının ikinci kez ısıtılmasında daha az enerjiye ihtiyaç duyulduğu ancak kritik sıcaklığın basınca bağlı artışının devam ettiği tespit edildi.

Aşağıda sıvı kristal gruplarının sırasıyla,  $C_{37}H_{59}NO_2$ ,  $C_{37}H_{59}NO_3$ ,  $C_{41}H_{67}NO_2$ ' nin basınca bağlı bir atmosfer ile 260 atmosfer (  $1 \text{ atm} < P < 260 \text{ atm}$  ) aralığındaki ölçüm sonuçları verilmiştir

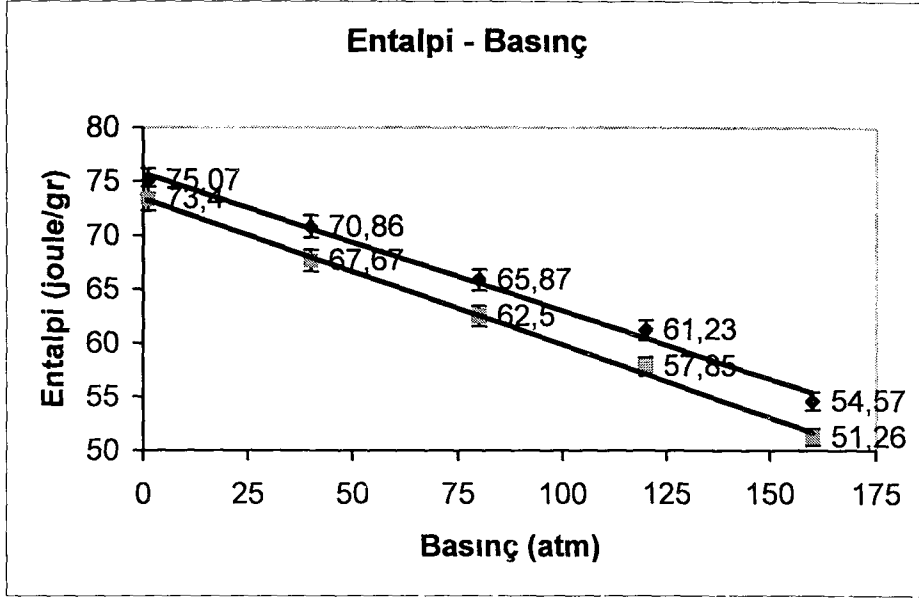
. I.)  $C_{37}H_{59}NO_2$ 

Çizelge 5.6a Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri

P (atm)	q(C/min)		m(gr)	$\Delta H$ (joule/gr)		$T_{erime}(^{\circ}C)$	
	ilk	son		ilk	son	ilk	son
1	7,69	6,98	0,0256	75,07	73,4	63,9	63,8
40	7,38	7,91	0,0224	70,86	67,67	65,7	65,6
80	8,19	8,2	0,022	65,87	62,5	67,8	67,6
120	6,39	6,27	0,0224	61,23	57,85	69,6	69,4
160	8,14	8,15	0,0225	54,57	51,26	69,6	69,8

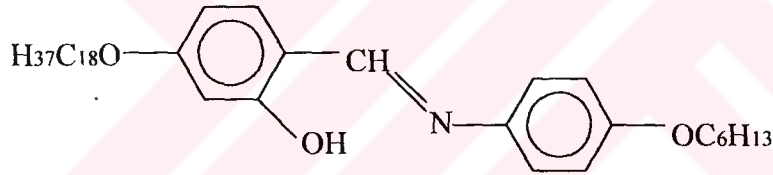


Şekil 5.10a Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )' in Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi %1.5 hata payı ile gösterilmiştir.



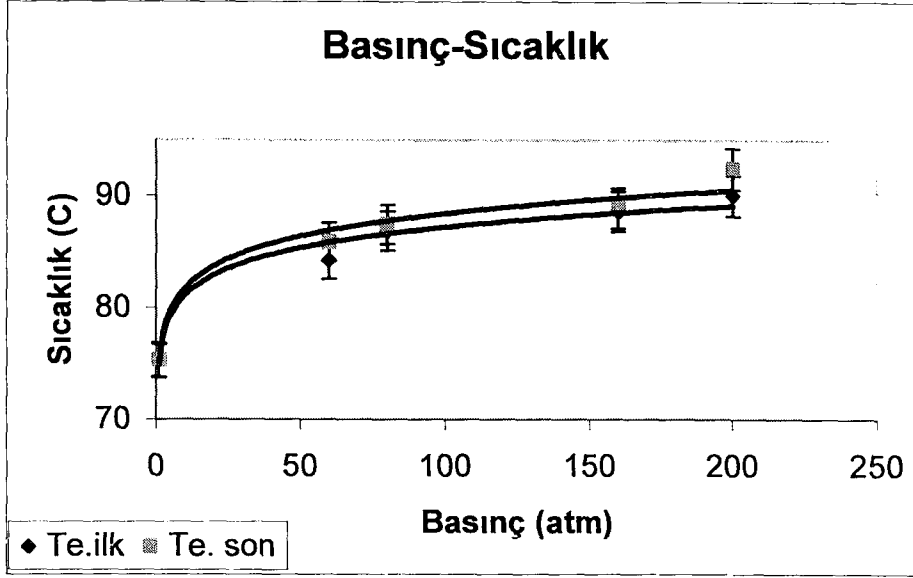
Şekil 5.10b Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )' in Basınca bağlı Entalpinin değişimi %1.5 hata payı ile gösterilmiştir.

II.)  $C_{37}H_{59}NO_3$ :

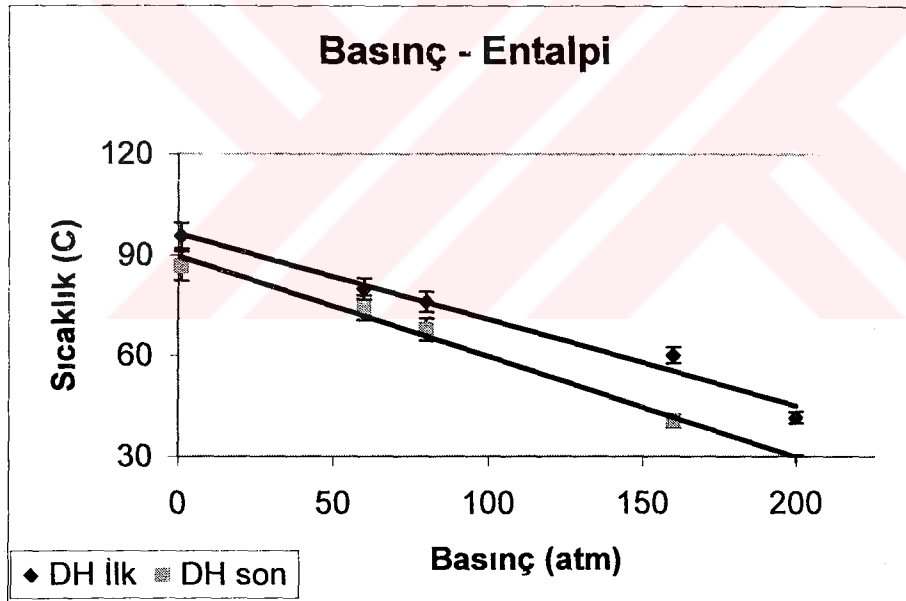


Çizelge 5.6b Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_3$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri

P (atm)	q(C/min)		m(gr)	$\Delta H$ (joule/gr)		$T_{erime} (^{\circ}C)$	
	ilk	son		ilk	son	ilk	son
1	7,15	7,00	0,0058	95,6	86,6	75,2	75,3
60	7,25	7,16	0,057	79,94	74,22	84,3	85,9
80	7,56	7,58	0,0055	76,12	67,77	86,9	87,5
160	60,15	40,77	0,008	60,15	40,77	88,6	88,9
200	41,79	29	0,007	41,79	29	90	92,4

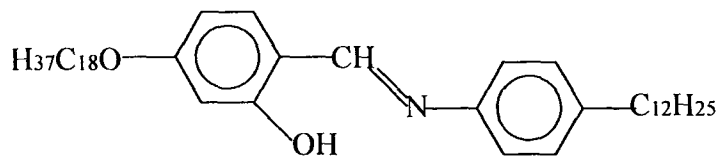


Şekil 5.11a Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_3$ )' in Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi %1.5 hata payı ile gösterilmiştir.



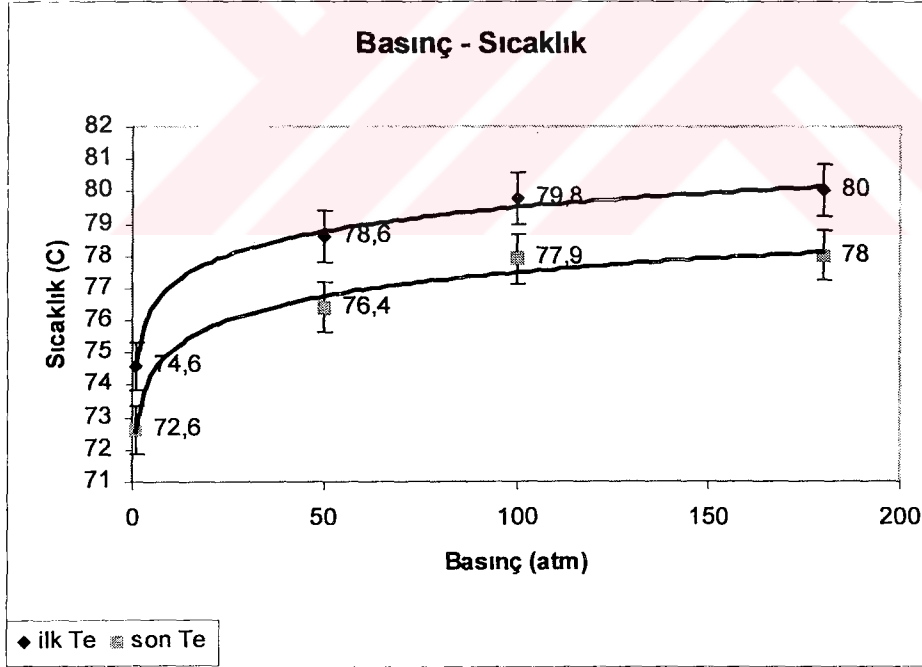
Şekil 5.11b Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_3$ )' in Basınca bağlı Entalpinin değişimi.

III.)  $C_{41}H_{67}NO_2$ :

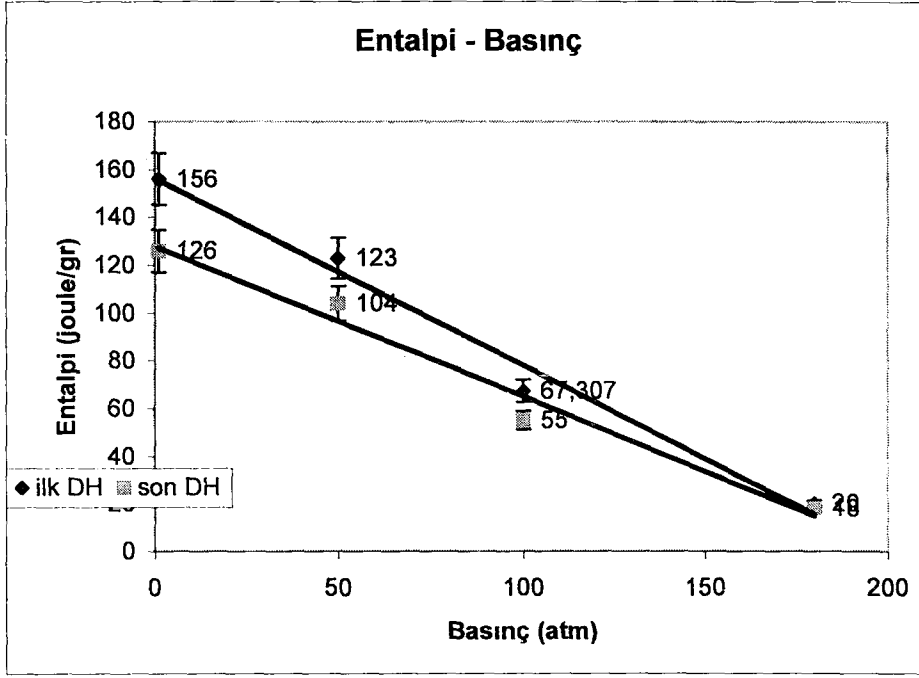


Çizelge 5.6c Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ )' un farklı basınçlardaki Entalpi ve Kritik Sıcaklık değerleri

P (atm)	q(C/min)		m(gr)	$\Delta H$ (joule/gr)		$T_{crime}(^{\circ}C)$	
	ilk	son		ilk	son	ilk	son
1	7,2	7,25	0,0074	156	126	74,6	72,6
50	7,7	8,11	0,012	123	104	78,6	76,4
100	7,15	8,12	0,0093	67,3	55	79,8	77,9
180	6,85	7,4	0,0062	20	18	80	78



Şekil 5.12a Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ )' in Basınca bağlı Kritik sıcaklığının değişimi %1 hata payı ile gösterilmiştir.



Şekil 5.12b Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ )' in Basınca bağlı Entalpinin değişimi %7 hata payı ile gösterilmiştir.

## 6. TARTIŞMA VE SONUÇ

1952'de Stener tarafından geliştirilen Modern Tasarımlı ilk DTA gereci, bilgisayar ve elektronikteki gelişmeler sonucu farklı firmalarca sanayide kullanılmak üzere üretilmeye başlandı ancak 70'li yıllarda Würflinger, ilk olarak DTA ile yüksek sabit basınç altında ölçüm almayı başardı.

90'lı yılların son döneminde NETZCH ve TA-INST. gibi firmalar Sanayi Tipi Yüksek Basınç altında çalışabilen DTA'yı geliştirene kadar bu gereçlerin Sanayi Tipi üretimleri gerçekleştirilemedi. Bu cihazlarda ancak 150 atm basınca kadar ölçüm alınabiliyordu. Bu çalışmada, alınan tüm ölçümler kendi tasarımının geliştirilmesiyle oluşturulan DTA gereci ile yapılan ölçümlerdir. Ölçümlerin doğruluğu farklı üniversitelerde (Berlin Teknik Üniversitesi gibi) ve sanayi kuruluşlarında (Arçelik ArGe Bölümü gibi) bulunan hazır gereçlerde elde edilen sonuçların doğruluğu 1 atm basınç altında gösterilmiş sonra ise yüksek basınç altında ölçümler alınmıştır.

Geliştirdiğimiz gereçte düşük sıcaklıklarda 300 atm basınç altında ölçüm alınabilmesine rağmen incelediğimiz numunelerin yüksek sıcaklıklarda ölçüm süresince basıncı sabitleyemediğimizden ancak 210 atm basınç altında ölçümler yapılmıştır.

Bu çalışmada  $\alpha$ - Naftol ( $C_{10}H_8O$ ), 2- Metil İndol ( $C_9H_9N$ ), o-Fenilendiamin ( $C_6H_8N_2$ ), Rezorsin ( $C_6H_6O_2$ ) bileşiklerinin, orta ve alçak yoğunluklu polietilen polimerlerin Literatürdeki Richard H, Nurse ve Miller. R. C (1985), Angelika Bartelt - A.Würflinger (1993,1999 Wunderlich,B.(1990) Kissenger,H .E. ve Newman, S.B.(1962)'in çalışmalarının da bu savı desteklediği görülmektedir. Ölçüm aralıklarında erime sıcaklığının yükselmesi ile entalpinin düşmesinin lineer olarak orantılı oldukları gözlemlenmiştir.

Sıvı kristallerde bir örnekle aynı basınç ortamında birden fazla (3) ölçüm alındığında, ilk ölçümdeki küçük sapmalardan sonra alınan 2. ve 3. ölçümlerin birbiri ile örtüştüğü, sonuçların değişmediği, erime sıcaklığının yükselmesi ile entalpinin düşmesinin lineer olarak orantılı oldukları gözlemlendi ve yapısal bozulmanın gerçekleşmediği tespit edildi. Ancak aynı basınçdaki 2. ve 3. ölçümlerde daha az bir geçiş entalpisine gerek duyulduğu gözlemlenmiştir. Geliştirmiş olduğumuz DTA gerecinin daha yüksek basınç altında çalıştırılması mümkün olursa, sıvı kristallerin mezofaz yapıdan ayrılarak farklı bir yapıya geçişlerini gözleme olanağı bulabiliriz. Literatürdeki, Frank Hartmann (1992,), Masberg. S. Ernst. C (1999) ve Yoji Maeda (1993-1996,1998ve1999)'nın çalışmalarının bu kuramı desteklediği görülmektedir.

Bu çalışmada geliştirilen DTA gerecindeki yüksek basınç ortamı azot gazının sıkıştırılması ile elde edilmiştir. Söz konusu DTA gereci, sanayide kullanılan DTA gereçlerinden daha fazla basınca ulaşabilmesine karşın, bir sonraki adımda hidrostatik basınç kullanılarak şimdi elde edilen basınçtan 10 kat daha yüksek bir basınç elde edilebilecektir. Böylece farklı örnek grupları ve bunların yapısal bozulmaları daha detaylı araştırılabilecektir. Ayrıca yüksek basınçlardaki oksidasyon eğrilerini inceleme olanağı da elde edilebilecektir.





**KAYNAKLAR**

Ashley, H. E., (1911), Ind. End. Chem., 3, 91

Barrall, E. M., ve Johnsen J. F., ( 1966 ), "In Techniques and Methods of Polymer Evaluation", P. E. Slade ve L. T. Jenkins, eds., Vol. 1, Marcel-Dekker, , Chap. 1. New York.

Barrall, E. M., (1972), "In Guide to Modern Methods of Instrumental Analysis", T. H. Gouw, ed., Wiley- Interscience, , Chap. 12. New York.

Beken. M,(1996)"Bilgisayar Kontrollü Diferansiyel Termal Analiz Gerci ile Bazı Organik ve İnorganik Bırsıklerinin Katı-Sıvı Faz Geçişlerinin incelenmesi", Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Ens.

Berkelhammer, L. H., (1944), Bur. Mines, Rept. Invest., R13762 .Amerika

Billing , B. F., (1964), Thermocouples, Their Instrumentation, Selection And Use, Instn Engn Insp, Monograph 64 /1 . Londra

Borchardt, H. J. ve Daniels, F., ( 1957 ), J. Phys. Chem., 61, 917

Borchardt, H. J. ve Daniels F., ( 1957 ), J. Phys. Chem., 79, 41

Bouaziz, R., (1965), In "Thermal Analysis", ( 1965 ), ( J . P . Rredfern , Ed . ), Macmillan P. 11 . Londra.

Daniels,T., (1974), Termal Analysis, New York

David, D. J., Ref. 34, Chap. 2.

David, D. J., (1964), Anal. Chem., 36, 2162

David, D. J., (1968), Lab. Equip. Digest, June-Aug., 110

Garn, P. D., (1965), "Thermoanalytical Methods of Investigation", Academic, New York

Gordon, S., (1960), "In Encyclopedia of Science and Technology", Vol. 13, McGraw-.

Gordon, S. ve Campbell C., ( 1963 ), "In Handbook of in Analytical Chemistry", L.

Hamann.F, Wurflinger, A,(1999)"DTA measurements on fluoro- and amino-cyclohexane under high pressure",Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Internationaljournal Of Esearch In Physical Chemistry & Chemical Physics,Vol.211, No.Pt1, pp.85-

Hartmann,F, M,jenau, A, Würflinger, (1992), Zeitschriftphys, Chem,177.1992, 195

Hill, , pp. 556-559. New York

Kissenger, H. E. ve Newman, S.B., (1962). "In Differential Thermal Analysis in Analytical Chemistry of Polymers", Vol. XII, Part II, G. M. Kline, ed., Interscience, New York.

Kissenger, H. E. ve Newman, S.B., ( 1962 ). "In Differential Thermal Analysis in Analytical Chemistry of Polymers", Vol. XII, Part II, G. M. Kline, ed., Interscience, New York.

Landau, M., Molyneux. A .. And Hills, M . R ., (1965), In "Termal Analysis" ( J. P. Redfern, Ed.

Le Chateier, H., (1887 ), "Bull. Soc. Mineral", 10, 203, Fransa

- Lukaszewski, G., (1965), M., Lab. Practice, 14, 1277
- Lukaszewski, G., (1965), M., Lab. Practice, 45, P.40.
- Lukaszewski, G., ( 1966 ), M., Lab. Practice, 47, P. 861.
- Mackenzie, R.C., (1972), "Diferansiyel Termal Analysis", Akademik Press, Londra-New York
- Mackenzie, R. C., (1957), "Differential Thermal Analysis of Clays", Central Press, Aberdeen, İngiltere
- Mackenzie, R. C., ( 1970 ), ed., "Differential Thermal Analysis", Academic, Vol. 1.
- Maeda, Y, Kun, Y J, Jinmol,(1998), Cryst Liq,Cryst, 312,223
- Maeda, Y. Shimizu, Y, (1999)"Phase behaviour of the discotic mesogen 5,10,15,20-tetrakis-4-n-dodecylphenyl)porphyrin under pressure", LIQUID CRYSTALS, 1999, Vol.26, No.7, pp.1067-1078
- Maeda, Y, Yun, YK, Jin, JI,(1998)"Thermal Behaviour Of Dimesogenic Liquid Crystal Compounds Under Pressure", THERMOCHIMICA ACTA, 1998, Vol.322, No.2, Pp.101-116
- Masberg. S, Ernst, C, Schneider. GM, Wurflinger. A, Dabrowski,(1999)" Differential Scanning Calorimetry (DSC) Under High Pressure On", ZEITSCHRIFT FUR NATURFORSCHUNG SECTION A-A JOURNAL OF PHYSICAL SCIENCES, 1999, Vol.54, No.5, Pp.287-290
- Melling, R., Willburn, F. W., McIntosh, R. M., ( 1969 ), Anal. Chem.41, 1275
- Mellor, J. W. Ve Holdcraft A. D., (1910-1911), Trans. Brit. Ceram. Soc., 10, 94
- Meites, Ed., McGraw-Hill, New York.
- Murphy, C. B., ( 1970 ), " Minerals Sci. Eng.", 2, Oct., 51
- Murphy, C. B., ( 1958 ), Anal. Chem., 30, 867
- Murphy, C. B., (1972), Anal. Chem., 44, 513R
- Ramachandran, V. S., (1969), "Differential Thermal Analysis In Cement Chemistry", Chemical Publishing Co., New York.
- Rieke, R., (1911). Sprechsaal, 44, 637
- Roberts-Austen, W. C., (1899), "Proc. Inst. Mech. Engrs.", Metallographist, 2, 186. Londra.
- Schultze, D., (1969), "Differentialthermoanalyse, Deutscher Verlag Der Wissenschaften", Berlin, Londra
- Schwenker R. F. Ve Garn P. D., (1969), Eds., "Thermal Analysis", Academic, Vols. 1 - 2, New York
- Smothers, W. J. Ve Chiang Y., (1958), "Differential Thermal Analysis: Theory And Practice", Chemical Publishing Co., New York.
- Speil, S., Berkelhammer, L. H., Pask, J. A., Davis B., ( 1945 ), Bur. Mines, Tech. Papers, 664 Amerika

Stener, R. L., (1952), J. Am. Ceram. Soc., 35, 76

Wallach, H., (1913), Compt. Rend., 157, 48

Wendlandt, W. W., (1963) " In Technique Of Inorganic Chemistry" , Vol. I, H. B. Wendlandt, W. W., (1972), J. Chem. Educ., 49, A623

Wunderlich, B., (1971), "In Physical Methods Of Chemistry", A. Weissberger Ve B. W. Rossiter, Eds., Vol. 1, Part V, Wiley- Interscience, Chap. VIII. New York.

Porter, R. S. Ve Johnson J. F., ( 1968 ) , Eds., "Analytical Calorimetry", Vol. 1, Plenum, New York.

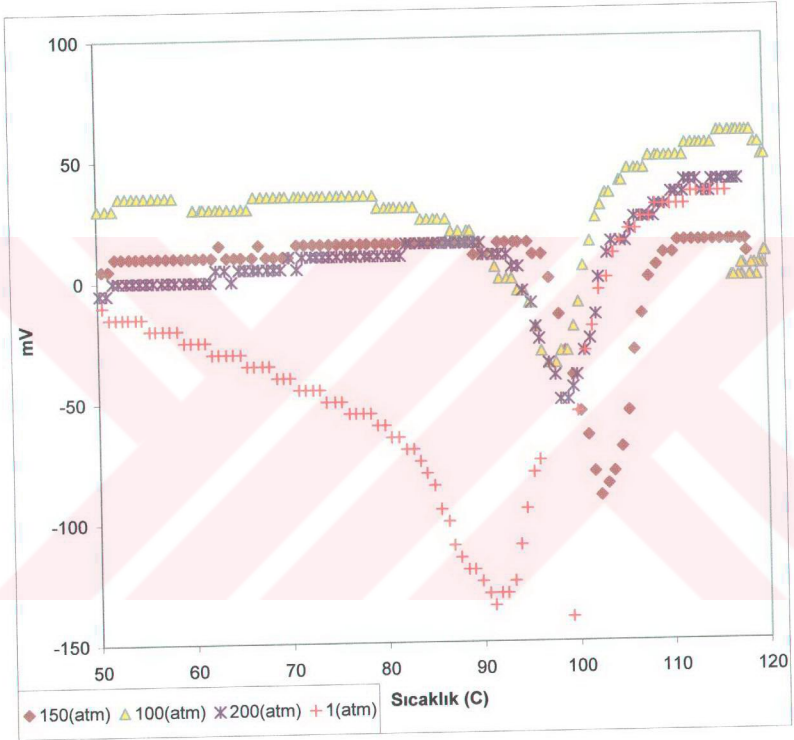
Porter, R. S. Ve Johnson, J. F., ( 1970 ), Eds., Ref.40, Vol. 2,

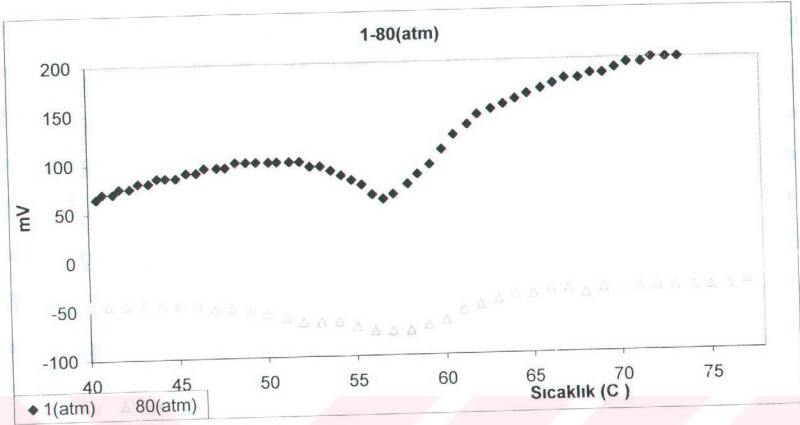
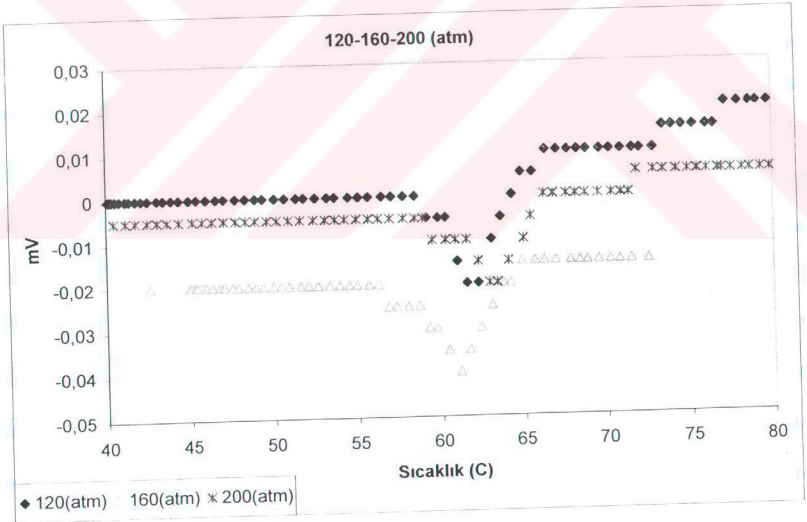
Wunderlich, B., (1990), "Termal Analysis", The University Of Tenesse At Kroxville, Akademik Pres, Inc Boston-Londra



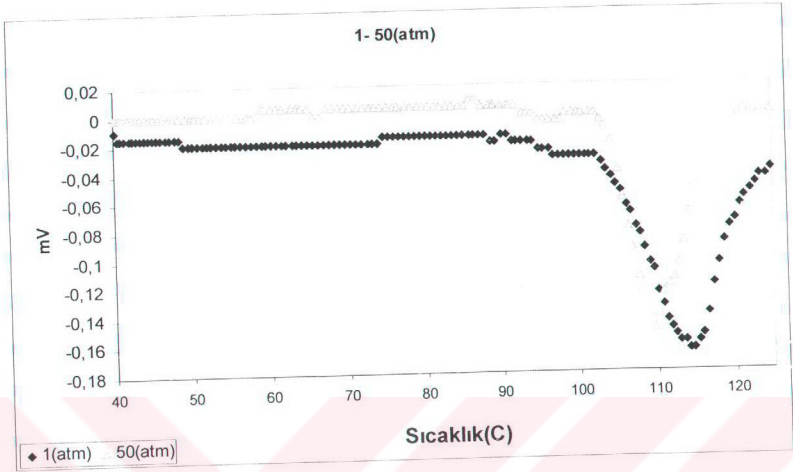
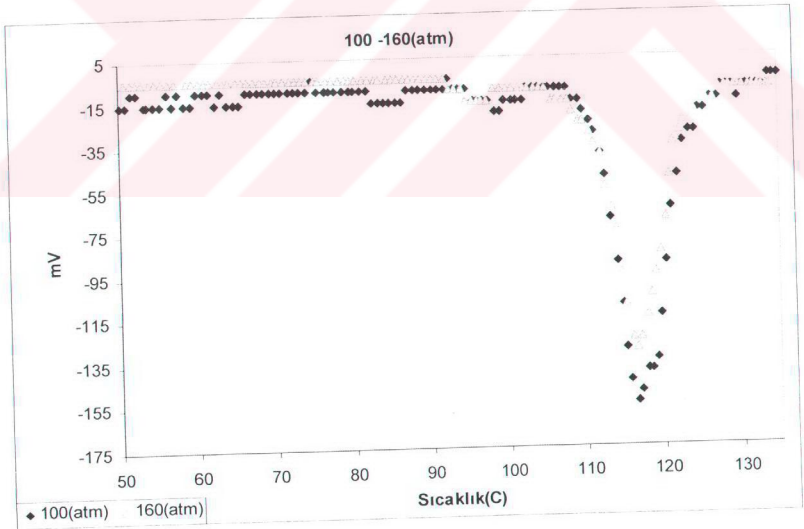
## EKLER

## Ek.1. Organik Bileşiklerin Farklı Basınç Ortamlarındaki DTA eğrileri

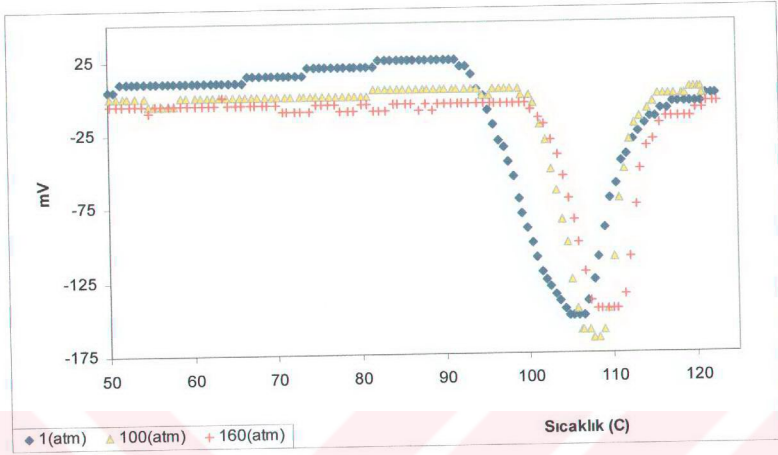
Ek.1.1  $\alpha$ -Naftol ( $C_{10}H_8O$ ).Şekil.Ek.1a  $\alpha$ -Naftol ( $C_{10}H_8O$ )'un farklı basınçlardaki DTA eğrileri.

Ek.1.2 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )Şekil.Ek.1b 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )'un farklı basınçlardaki DTA eğrileriŞekil.Ek.1c 2-Metil indol ( $C_9H_9N$ )'un farklı basınçlardaki DTA eğrileri

## Ek.1.3

Rezorsin( $C_6H_6O_2$ )Şekil.Ek.1d Rezorsin( $C_6H_6O_2$ )'in farklı basınçlardaki DTA eğrileriŞekil.Ek.1e Rezorsin( $C_6H_6O_2$ )'in farklı basınçlardaki DTA eğrileri

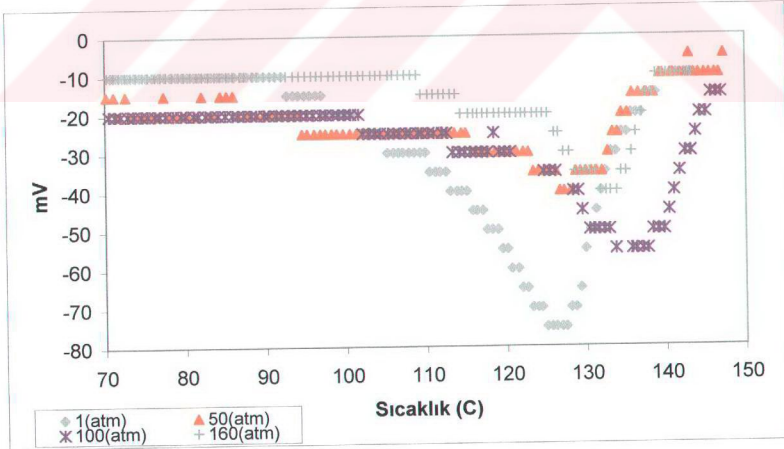
**Ek.1.4 o-Fenilendiamin(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)**



Şekil.Ek.1f o-Fenilendiamin(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) 'in farklı basınçlardaki DTA eğrileri

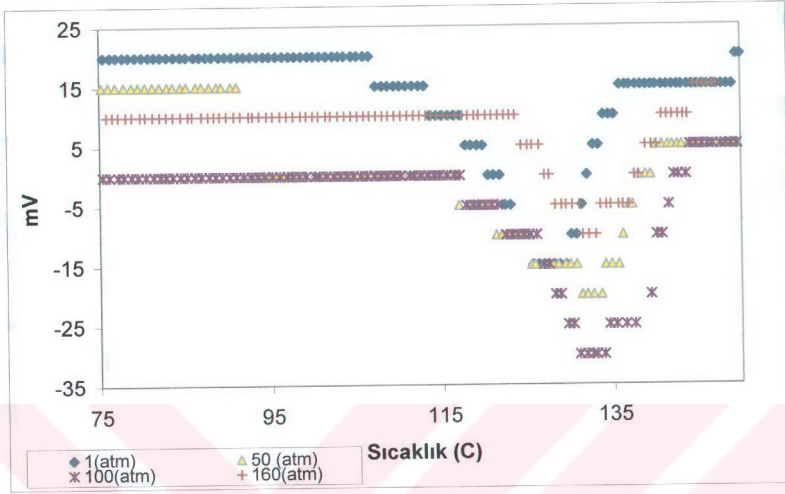
**Ek.2. Orta ve alçak yoğunluklu polietilen**

**Ek.2.1 Orta yoğunluklu polietilen**



Şekil.Ek.2a. Orta yoğunluklu polietilen'in farklı basınçlardaki DTA eğrileri.

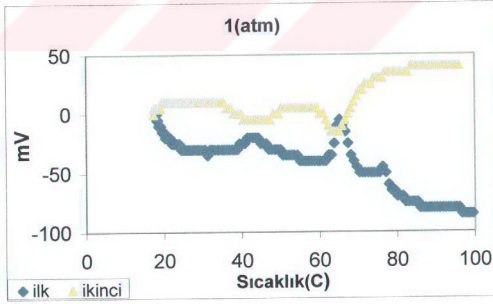
## Ek.2.2 Alçak yoğunluklu polietilen



Şekil.Ek.2b. Alçak yoğunluklu polietilen'in farklı basınçlardaki DTA eğrileri

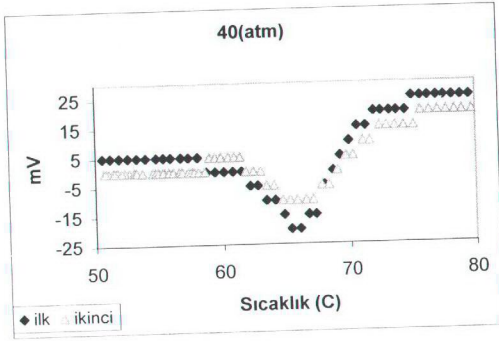
## Ek.3. Sıvı Kristal Grupları

### Ek.3.1 Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )

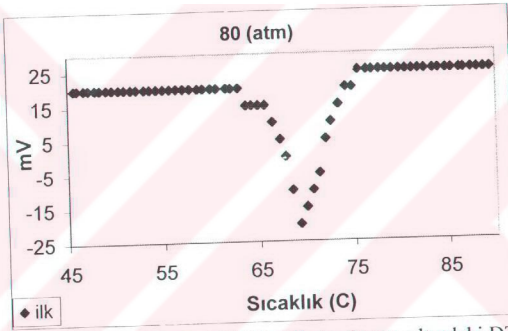


Şekil.Ek.3a. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'in 1 atm Basınç altındaki DTA eğrileri

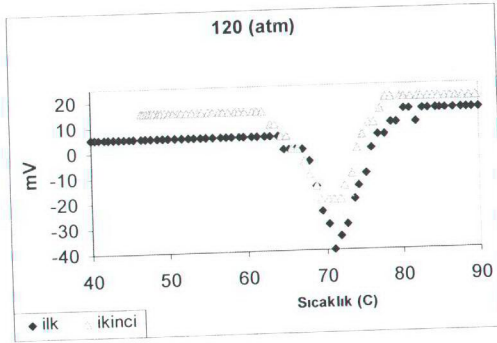




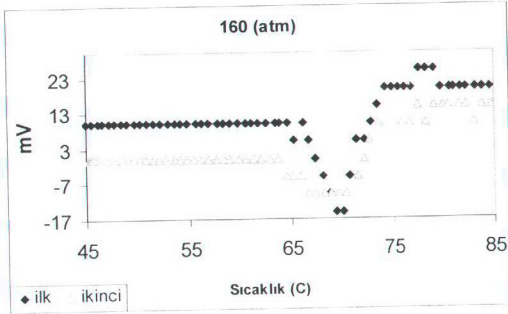
Şekil.Ek.3b. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'un 40 atm basınç altındaki DTA eğrileri



Şekil.Ek.3c. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'in 80 atm Basınç altındaki DTA eğrisi



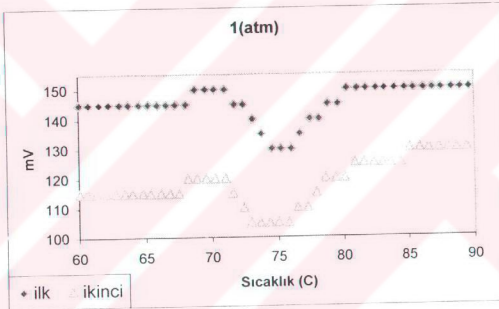
Şekil.Ek.3d. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'in 120 atm Basınç altındaki DTA eğrisi



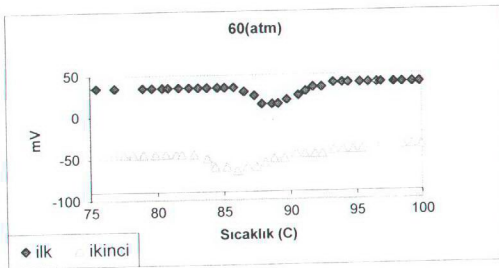
Şekil.Ek.3d. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}NO_2$ )'in 160 atm Basınç altındaki DTA eğrileri

### Ek.3.2

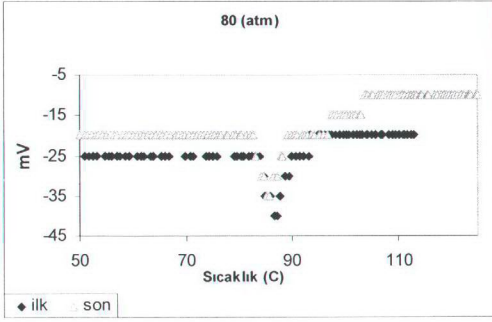
### Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}O_3$ )



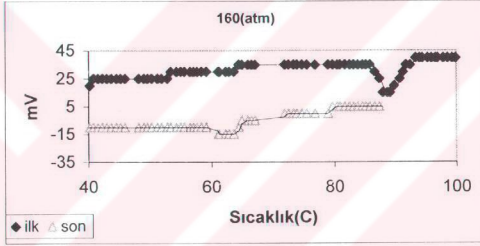
Şekil.Ek.3e. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}O_3$ ) 'in 1 atm Basınç altındaki DTA eğrileri



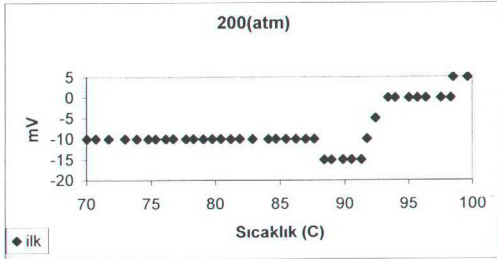
Şekil.Ek.3f. Sıvı Kristal ( $C_{37}H_{59}O_3$ ) 'in 60 atm Basınç altındaki DTA eğrileri



Şekil.Ek.3g. Sıvı Kristal (C<sub>37</sub>H<sub>59</sub>O<sub>3</sub>) 'in 80 atm Basınç altındaki DTA eğrileri

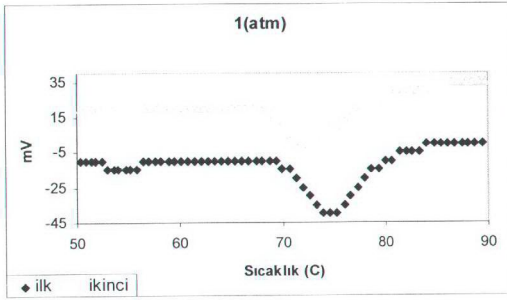
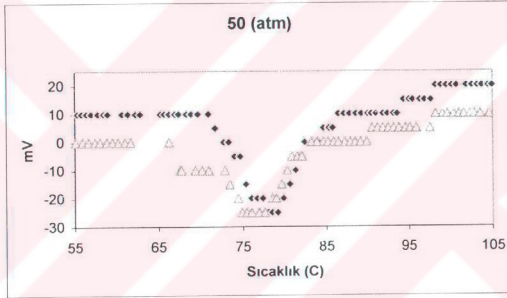
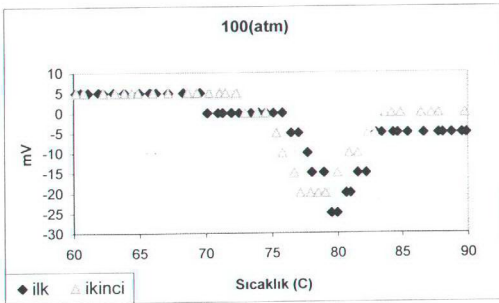


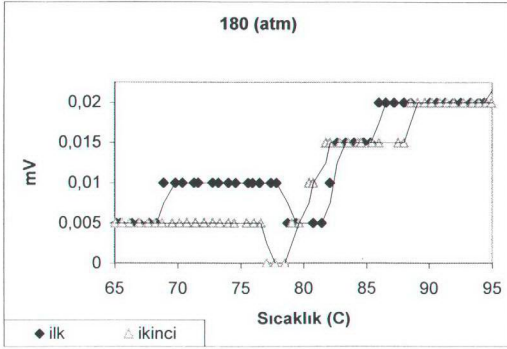
Şekil.Ek.3h. Sıvı Kristal (C<sub>37</sub>H<sub>59</sub>O<sub>3</sub>) 'in 160 atm Basınç altındaki DTA eğrileri



Şekil.Ek.3i. Sıvı Kristal (C<sub>37</sub>H<sub>59</sub>O<sub>3</sub>) 'in 200 atm Basınç altındaki DTA eğrileri

## Ek.3.3

Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ )Şekil.Ek.3i. Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ ) 'in 1 atm Basınç altındaki DTA eğrileriŞekil.Ek.3j. Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ ) 'in 50 atm Basınç altındaki DTA eğrileriŞekil.Ek.3k. Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ ) 'in 100 atm Basınç altındaki DTA eğrileri



Şekil.Ek.31. Sıvı Kristal ( $C_{41}H_{67}NO_2$ ) 'in 180 atm Basıncı altındaki DTA eğrileri

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi	04.11.1970	
Doğum yeri	Almanya/ Iserlohn	
İlköğretim	1977-1984	Almanya
Lise	1984-1989	Kartal Anadolu Lisesi
Lisans	1989-1994	Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Lisans Bölümü
Yüksek Lisans	1994-1996	Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı
Doktora	1996-2002	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik. Anabilim Dalı, Fizik Programı

**Çalıştığı kurum(lar)**

1991-1994	Havan Yazılım Ltd Şti.
1994-2001	Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi
2001-200X	Özel Avrupa Koleji Matematik-Fen Bilimleri Zümre Başkanı olarak devam ediyor.