

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ergemiş Alkali Metal Br. Kar. Term. Özell.

Doktora Tezi

SEYFEDDİN KARAGÖZLÜ

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK
15.000

1185

ERGİMİŞ ALKALİ METAL BROMÜR
KARIŞIMLARININ TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİ

DOKTORA TEZİ
SEYFEDDİN KARAGÖZLÜ

İSTANBUL — 1986

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot : R 210
40

Alındığı Yer : ...Fen.Bilimleri. Endü.

Tarih : ...20.03.1992.....

Fatura :

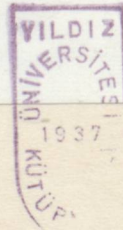
Fiyatı : ...15.000.-TL.....

Ayniyat No : ...1/1.....

Kayıt No : ...48230.....

UDC : ...530.....

Ek :



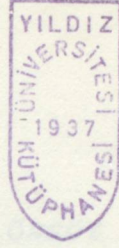
YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
ÖZET	III
SUMMARY	IV
GİRİŞ	1
BÖLÜM I : ÇÖZELTİLERİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ	5
I-1 Giriş	6
I-2 İyonik Çözelti Çözünürlüğü	7
I-3 İyonik Çözelti Çözünürlüğü	9
I-4 Dönüşüm Çözünürlüğü	10
I-5 Moleküller Dağılım Fonksiyonları	10
BÖLÜM II : ERGİMİŞ METAL TUZ KARIŞIMLARININ YAPISI VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ	20
II-1 İyonik Sıvıların Yapısı, Yapı Faktörleri ve Radyal Dağılım Fonksiyonu	20
II-2 İkili Ergimiş Saf Metal Karışımlarının Kısmi Yapı Faktörleri ve Termodinamik Özellikleri	25
II-3 Ortalama Mürresel Yaklaşıklık	29
II-4 Orstein-Stephan Denklesinin Çözümü	31
II-5 Ergimiş Alkali Bromür Karışımlarının Termodinamik Özellikleri	38
BÖLÜM III : ALKALI METAL-BROMÜR TUSLARI KARIŞIMLARININ İNCELENMESİ	49
III-1 Giriş	49
III-2 (K,Na)Br	49
III-3 (Cs,Na)Br	55
III-4 (Cs,Rb)Br	59
III-5 (K,Li)Br	63
BÖLÜM IV : SONUÇLAR VE TARTIŞMA	64
EK	70
KAYNAKLAR	75
ÖZGEÇMİŞ	78

DOKTORA TEZİ
SEYFEDDİN KARAGÖZLÜ



İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
ÖZET	III
SUMMARY	IV
GİRİŞ	1
BÖLÜM I : ÇÖZELTİLERİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ	
I-1 Giriş	5
I-2 Termik Denge İçin Genel Koşullar	6
I-3 Heterogen Denge ve Faz Geçişleri	7
I-4 Düzenli Çözeltiler	9
I-5 Moleküler Dağılım Fonksiyonları	10
BÖLÜM II : ERGİMİŞ METAL TUZ KARIŞIMLARININ YAPISI VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ	
II-1 İyonik Sıvıların Yapısı, Yapı Faktörleri ve Radyal Dağılım Fonksiyonu	20
II-2 İkili Ergimiş Saf Metal Karışımlarının Kısmi Yapı Faktörleri ve Termodinamik Özellikleri	25
II-3 Ortalama Küresel Yaklaşıklık	29
II-4 Ornstein-Zernike İntegral Denkleminin Çözümü	31
II-5 Ergimiş Alkali-Halojenür Karışımlarının Termodinamik Özellikleri	38
BÖLÜM III : ALKALİ METAL-BROMÜR TUZLARI KARIŞIMLARININ İNCELENMESİ	
III-1 Giriş	49
III-2 (K,Na)Br	49
III-3 (Cs,Na)Br	55
III-4 (Cs,Rb)Br	59
III-5 (K,Li)Br	63
BÖLÜM IV : SONUÇLAR VE TARTIŞMA	64
EK	70
KAYNAKLAR	76
ÖZGEÇMİŞ	78

ÖNSÖZ

Bana bu tez çalışmasının ortamını sağlayan ve doktora yürütücülüğünü üstlenen, çalışmanın sonuna kadar destek ve yardımcı olan Doç. İdris Gümüş'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmanın her aşamasında öneri ve bilgilerinden yararlandığım Doç. Dr. K. Gediz Akdeniz'e çok teşekkür ederim. Ayrıca bilgi ve kompüter programlarındaki katkıları ile bana yardımcı olan Doç. Dr. Bülent Aksoy'a, Yar.Doç. Dr. Zehra Akdeniz'e ve özellikle Turgay Armağan'a teşekkür ederim.

Bu tez süresince bana her türlü yardım ve kolaylığı sağlayan Bölüm Başkanım Sayın Prof. Dr. Şevket Erk'e ve Sayın Dekanım Prof. Fahri User'e saygılarımla teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bu çalışmanın yapıldığı İstanbul Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim elemanlarına ve arkadaşlarıma, bu tezi titizlikle daktilo eden Sayın Mine Arşık'a teşekkür ederim.

Seyfeddin Karagözlü

Şubat-1986

ÖZET

Yoğun iyonik akışkanlarda en basit bir grup oluşturan saf ergimiş alkali halojenürlerin termodinamik özellikleri üzerine ısrarlı çalışmalar yapılmaktadır.

Son yıllarda kompüter sistemlerinin gelişmesi, 400 ile 1400 parçacıktan oluşan bir sistemin davranışını mikroskopik olarak değerlendirme olanağını sağlamıştır. Sistemin statik özellikleri yarı ampirik karakterdeki kompüter simülasyon teknikleri olan Monte Carlo ve Moleküler Dinamik yöntemleri ile belirlenmiştir. Böylece kuramsal kesimdeki ilerleme, öne sürülen fiziksel modeller çerçevesinde yapılan kompüter denemeleri ile gerçekleşmiştir.

Bu çalışmada, tüm sıvı iyonlarının katı kürelerden oluştuğu ve aralarında kısa menzilli çekim kuvvetleri ile birlikte uzun menzilli kuvvetlerin etkili olduğunu varsayan ortalama küresel yaklaşıklık modeli (OKY) kullanılmıştır. Elektriksel olarak nötr olan ergimiş (1073°K de) alkali metal bromür tuz karışımlarının $[(\text{K}, \text{Na})\text{Br}, (\text{Cs}, \text{Na})\text{Br}, (\text{Cs}, \text{Rb})\text{Br}, (\text{K}, \text{Li})\text{Br}]$ konsantrasyon-konsantrasyon yapı faktörlerini, kısmi yapı faktörlerini, izotermal kompresibilitelerini OKY çerçevesinde kompüter çalışmalarından da yararlanarak inceledik ve elde edilen sonuçları tartıştık.

SUMMARY

Recently, a considerable amount of work has been done on the thermodynamic properties of the pure molten alkali halides which are simplest type in ionic fluid.

More recently, the invention of large and fast computers allow to evaluate the behaviour of a sistem of 400 to 1400 particle microscopically. The static properties are determined by the semi-empirical simulation techniques, the Monte Carlo and the Molecular Dynamics. In this way, theoretical progress has been turned out to be true with computer experiments in the framework of the proposed physical models.

In this work, the mean spherical approximation (MSA) which assumes that all liquid ions are consist of hard spheres and to be effective of the long-range forces together with the short-range forces have been studied. The concentration-concentration structer factors, the partial structer factors and the isothermal compressibilities of the electrically neutral molten alkali-metal bromide mixtures $[(K,Na)Br, (Cs,Na)Br, (Cs,Rb)Br, (K,Li)Br]$ have been also investigated in the framework of MSA. We discussed the evaluated numerical results with the experiments.

GİRİŞ

Yoğun iyonik akışkanlarda en basit bir grup oluşturan saf ergimiş alkali halojenürler ve onların karışımlarının termodinamik özellikleri hakkında son yıllarda birçok deneysel ve kuramsal çalışmalar yapılmıştır. (1)

Bu konuda deneysel kesimdeki yapılan çalışmalar, X-ışınları ve nötronların difraksiyonu gibi deneylere dayanmaktadır. Böylece ele alınan sistemlerin yapılarının ve dolayısıyla termodinamik özelliklerinin anlaşılmasında büyük gelişmeler kaydedilmiştir. (2,3)

Kuramsal olarak yapılan ilk çalışma, Debye ve Hückel (4) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada çözeltinin tüm iyonlarının noktasal yüklerden oluştuğu kabul edilerek ortak bir iyon etrafında oluşan ortalama elektrostatik potansiyel etkileşmesi altında elde edilen yapı faktörleri, maddenin termodinamik özelliklerinin anlaşılmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Daha sonraları, Mayer (5) yapmış olduğu bir çalışmada, nötr parçacıklardan oluşan reel bir gaz için, lokal termodinamik denge halinde bulunan plazma modeli kullanarak geliştirmiş olduğu pertürbatif açılımları Coulomb etkileşmeleri altında yeniden düzenleyerek iyonik çözeltilere uygulamış ve bu alanda yeni bir geliş-

meye yol açmıştır.

Waisman ve Lebowitz⁽⁶⁾, tüm sıvı iyonlarının katı kürelerden oluştuğunu ve aralarında kısa menzilli çekim kuvvetleri (van der Waals kuvvetleri) ile birlikte uzun menzilli kuvvetlerin (Coulomb kuvvetleri) etkili olduğunu varsayarak iki bileşenli ergimiş tuz karışımlarının $g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ radyal dağılım fonksiyonlarının kuramsal olarak saptanmasında ortalama küresel yaklaşıklık (OKY) modeli olarak bilinen yöntemi geliştirmiştir.

Baxter⁽⁷⁾, üç boyutlu Ornstein-Zernike (O-Z) integral denkleminin bir çözümünü üniform bir nötralleşme altında birbirleriyle kuplaj halinde olan tek boyutlu iki integral denklem sistemi haline indirgeyerek bulmuştur.

Daha sonra Blum⁽⁸⁾, Baxter'in çözümünden yararlanarak Fourier dönüşümü ile Wiener-Hopft faktörizasyon şemasını kullanarak (O-Z) denkleminin analitik bir çözümünü vermiştir.

Son yıllarda kompüter sistemlerinin gelişmesi 400 ile 1400 parçacıktan oluşan bir sistemin davranışını mikroskopik olarak değerlendirme olanağını sağlamıştır⁽⁹⁾. Sistemin statik özellikleri yarı ampirik karakterdeki kompüter simülasyon teknikleri olan Monte Carlo ve Moleküler Dinamik yöntemleri ile belirlenmiştir. Böylece kuramsal kesimdeki ilerleme, öne sürülen fiziksel modeller çerçevesinde yapılan kompüter denemeleri ile gerçekleşmiştir. Bu gelişmeler doğada mevcut fakat deneysel olarak incelenememiş karışımların da termodinamik özelliklerinin kuramsal olarak anlaşılmasını sağlamış ve en verimli karışımlar

saptanarak bunların güneş enerjisi, nükleer reaktörler, metalurji ve yarı-iletkenler gibi teknolojik alanlarda kullanılabilme imkanları doğmuştur.

Bu tezin amacı, ergimiş alkali metal-bromür karışımları için OKY altında yapı faktörlerini ve termodinamik özelliklerini kuramsal olarak kompüter simülasyon tekniklerini de kullanarak incelemek ve deneysel sonuçlarla karşılaştırmaktır.

Tez dört bölüme ayrılmıştır. İlk bölümde, çözeltilerin termodinamiği hakkında bu çalışma konusu ile ilgili olan gelişmeler gözden geçirilmektedir. Gene bu bölümde istatistik mekanik açısından akışkanların termodinamik özelliklerinin elde edilmesini sağlayan dağılım fonksiyonları verilmekte ve bu fonksiyonların özellikleri tartışılmaktadır.

Bölüm II de iyonik sıvıların yapısı, yapı faktörleri ve radyal dağılım fonksiyonları anlatılmakta ve sağ metal karışımlarının kısmi yapı faktörleri uzun dalga boyu limitinde incelenmektedir. Ayrıca OKY'nin ayrıntılı olarak tartışılması da bu bölümde verilmiştir. Bu bölümün son kısmını ise ergimiş alkali halojenür karışımlarının termodinamik özelliklerinin analitik olarak incelenmesine ayırdık.

Tezin özgün kısmını kapsayan üçüncü bölümde elektriksel olarak nötr olan alkali metal bromür tuz karışımlarının $[(K,Na)Br, (Cs,Na)Br, (Cs,Rb)Br, (K,Li)Br]$ konsantrasyon-konsantrasyon

yapı faktörlerini, kısmi yapı faktörlerini, izotermal kompresibilitelelerini OKY çerçevesinde kompüter çalışmalarından da yararlanarak inceleyeceğiz.

Son bölümde ise elde edilen sonuçlar tartışılmış ve bunların deneysel sonuçlar ile uygunluğu gözden geçirilmiştir.

ÖZELTİLERİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

(1-1) Giriş

Sıvılar kendi aralarında herhangi bir basit sıvıların birleşiminde de gözlemlenir ve genellikle çok daimi sistemler olarak kabul edilirler. Ancak daha bu sistemler istatistik termodinamik genel yasaları çerçevesinde incelenebilir.

Herhangi bir sistem ile ilgili olarak basit sıvıların birleşiminde de gözlemlenir ve genellikle çok daimi sistemler olarak kabul edilirler. Ancak daha bu sistemler istatistik termodinamik genel yasaları çerçevesinde incelenebilir. Bu tür sistemler genellikle "sıvılar" ve diğer sistemlerde "gazlar" olarak kabul edilir.

Bu bölümde farklı türden özelliklerin daimi termodinamik özelliklerini inceleyeceğiz. Paragraf (1-2) de sıvıların daimi özelliklerini inceleyeceğiz ve böyle bir sistemin normal denge durumunu genel sonuçlarını tanımlayacağız. Paragraf (1-3) de heterojen dengeyi inceleyeceğiz ve daimi özellikleri tanımlayacağız.

BÖLÜM I

ÇÖZELTİLERİN TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

(I-1) GİRİŞ

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

Herbiri diğeri ile kimyasal olarak reaksiyona girmeyen iki veya daha çok saf maddelerden oluşan homogen bir madde bir çözelti olarak adlandırılır. Birbirleri ile karıştırılamayan bazı materyaller kendi aralarında bir karışım teşkil ederler, bu karışımlar heterogen sistemler biçimindedirler. Ekseri çözeltiler içerisindeki bileşenlerden bir tanesi hakim durumdur. Bu bileşene genellikle "çözücü" ve diğeri bileşenlerde "çözünen" ler denir.

Bu bölümde farklı türden çözeltilerin önemli termodinamik özelliklerini inceleyeceğiz. Paragraf (I-2) de sınırlı bileşenleri içeren homogen bir sistemi gözönüne alacağız ve böyle bir sistemin termal denge konumunun genel koşullarını tanımlayacağız. Paragraf (I-3) de heterogen dengelyi inceleyip faz diyagramında bazı ayrıntıları kısaca tartışacağız.

(I-4) de düzenli çözeltilerden kısaca bahsedeceğiz. Paragraf (I-5) de ise sıvıların moleküler dağılım fonksiyonlarını inceleyeceğiz.

(I-2) TERMİK DENGE İÇİN GENEL KOŞULLAR

Birbirleriyle kimyasal reaksiyonda bulunmayan homogen bir sistemin denge haline gelmesi kriteri, ⁽¹⁰⁾

$$(\delta E)_{S,V,n_i} \geq 0 \quad (\text{I-2.1})$$

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

$$\delta E = TdS - PdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dn_i \quad (\text{I-2.2})$$

ile verilmektedir. Ayrıca (I-2.2) denkleminde T, S, P, V, μ_i ve n_i sırasıyla temperatur, entropi, basınç, hacim, kimyasal potansiyel ve sistem içindeki parçacıkların sayısıdır ($i = 1, \dots, r$) ve

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

$$- \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,n_i} = P$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{S,V} = \mu_i \quad (\text{I-2.3})$$

dir,

(I-2.2) denkleminin diğer bir diferansiyel formu da

$$\sum_{i=1}^r n_i d\mu_i + SdT - VdP = 0 \quad (\text{I-2.4})$$

olup (Gibbs-Duhem bağıntısı), bu denklem T ve P sabit olduğunda

$n = \sum_{i=1}^r n_i$ sistemdeki mollerin toplam sayısı ve $x_i = n_i/n$ i -bileşenin mol kesri olmak üzere

$$\sum_{i=1}^r n_i d\mu_i = \sum_{i=1}^r x_i d\mu_i = 0 \quad (\text{I-2.5})$$

(10,11,12) denkleminde indirgenir

(I-3) HETEROGEN DENGE VE FAZ GEÇİŞLERİ

Heterogen bir sistem, iki veya daha çok fazı kapsayan sistem olarak bilinmektedir. Burada gözönüne alınan sistem içerisinde bir kimyasal reaksiyonun oluşmadığı yalıtılmış bir sistemdir. İç denge halinde fazlar birbirleri ile yalıtılmışlardır ve herbir faz homogendir. ν faz sayısını göstermek üzere fazlar arasındaki denge koşulları,

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

$$T^{(\alpha)} = T \quad //$$

$$\mu_i^{(\alpha)} = \mu_i \quad // \quad (\text{I-3.1})$$

ifadeleri ile verilir. Bu denklemler, deforme olabilen homogen bir siste-

min denge konumunda tüm bileşenlerinin üniform basıncı, temperaturü ve kimyasal potansiyellere sahip olduğunu ve bunların kendi aralarında difüze olabildiğini (ısı iletimi halinde) gösterir.

(I-3.1) denklemini (I-2.1) denkleminde yerine koymakla ν fazındaki ve r gerçek bileşenlerine haiz bir sistem için

$$(\delta E)_{S, V, n_i} = 0 \quad (I-3.2)$$

heterogen denge kriteri elde edilir. Birden fazla bileşene haiz genel konumda faz denge koşulunun temperaturünün, basıncının ve herbir kimyasal potansiyelinin birbirine eşit olacağı aşıkardır.

r bileşenli ve ν fazını haiz bir sistemde T ve P fazların ortak sıcaklık ve basıncı olsun. Farklı fazlara ve bileşenlere sahip olan kimyasal potansiyeller faz dengesi halinde,

$$\begin{aligned} \mu_1^I &= \mu_1^{II} = \dots = \mu_1^{\nu} \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ &\vdots \\ \mu_r^I &= \mu_r = \dots = \mu_r^{\nu} \end{aligned} \quad (I-3.3)$$

eşitliklerini sağlarlar.

Bu potansiyellerin herbiri $(r+1)$ tane bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olup $r(\nu-1)$ tane denklem kümesini oluştururlar ve bu küme içerisindeki bilinmeyenlerin sayısı $2 + \nu(r-1)$ kadardır. (I-3.3) denklem sisteminin çözüm koşulunun ise

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

veya

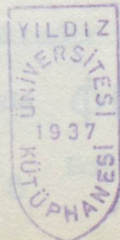
$$\nu \leq r+2$$

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

Eğer birlikte var olan fazların sayısı $r+2$ den küçük ise, (I-3.3) denklem takımındaki değişkenlerin $(r+2-\nu)$ sayısı (termodinamik serbestlik derecelerinin sayısı), denge konumu bozulmaksızın keyfi değerler alabilir.

(I-4) DÜZENLİ ÇÖZELTİLER

Çok bileşenli bir çözeltinin termodinamik özelliklerinin incelenmesinde yaklaşıklık yöntemlerine dayanan modeller mevcuttur. Bunlardan bir tanesi Hildebrand'ın yarı ampirik düzenli çözelti teorisidir. Esas olarak düzenli bir çözelti, ideal bir çözelti karışımının entropisine sahip olması ile karakterize edilmektedir. Bu çözeltilerde rastgele bir moleküler dağılımının olduğu kabul edilir. Yani her bir molekülün komşusu kendi mol kesirlerine orantısı içerisinde değişik moleküler türler etrafında ortalama olarak dağılmaktadır. Molekülün görünmesinde ortalama lokal bileşik çözeltinin bulk kompozisyonu ile eşdeğerdir.



(I-5) MOLEKÜLER DAĞILIM FONKSİYONLARI

Akışkanların denge konumunun, istatistik mekanik bakımından incelenebilmesi için, sahip olduğu termodinamiksel büyüklükleri kapsayan bağıntıları bölüşüm fonksiyonunun terimleriyle ifade edilir. Bu bağıntıları doğrudan doğruya elde etmek ise oldukça karışıktır. Bunun için dağılım fonksiyonlarının hesabını kapsayan birçok teknikler ortaya konmuştur. Dağılım fonksiyonları, bazı özel gösterimlerde parçacıkların bulunma olasılığını ölçerler ve bu fonksiyonlar bilindiği zaman sistemin belirgin termodinamik özellikleri elde edilebilir.

i- Dağılım Fonksiyonlarının Tanımı (Kanonik Topluluk):

T- sıcaklığındaki bir V- hacminde N- tane atom (veya molekül) bulsun. Birinci atomun $d\vec{r}_1$ hacim elemanında, ikinci atomun $d\vec{r}_2$ de,, N- inci atomun $d\vec{r}_N$ de bulunma olasılığını veren $\rho^{(N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ dağılım fonksiyonu,

$$\rho^{(N)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N$$

(I-5.1)

$$= \frac{\exp[-\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/k_B T] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}{\int \dots \int_V \exp[-\Phi/k_B T] d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N}$$

denklemleri ile verilmektedir ^(13,14). (I-5.1) denklemindeki payda, konfigürasyonel integral olarak bilinmektedir ve bundan sonra bu ifadeyi kısaca Z ile göstereceğiz. Ayrıca burada $\Phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ moleküller arasındaki potansiyel fonksiyon ve k_B Boltzmann sabitidir.

malize n - tane atomun ($n \leq N$), $d\vec{r}_1$ de,, $d\vec{r}_n$ de bulunma olasılığını veren dağılım fonksiyonu, geride kalan $(N-n)$ - atomun konumu gözönünde tutulmaksızın, (I-5.1) denkleminin \vec{r}_{n+1} den \vec{r}_n e kadar tüm koordinatlar üzerinden integrale edilmesiyle bulunmaktadır ve

$$P^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{\int \dots \int \exp \left[-\Phi(r_1, \dots, r_N) / k_B T \right] d\vec{r}_{n+1} \dots d\vec{r}_N}{Z} \quad (\text{I-5.2})$$

ile ifade edilir.

$P^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1$, bir molekülün $d\vec{r}_1$ 'de bulunma olasılığı olmak üzere $P^{(1)}(\vec{r}_1)$ dağılım fonksiyonu,

$$\int P^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = 1 \quad (\text{I-5.3})$$

normalizasyon koşulunu sağlar. Genellikle bir akışkanda $P^{(1)}(r)$ sabit olduğundan ($\sim P^{(1)}$), (I-5.3) denkleminden

$$P^{(1)} \cdot V = 1 \quad (\text{I-5.4})$$

olduğunu görürüz. $V \rightarrow \infty$, $N \rightarrow \infty$ iken $N/V = \rho^{(1)}$ akışkan yoğunluğuna eşit olduğundan, (I-5.4) deki $P^{(1)}$ in normalizasyonu uygun olmamaktadır. Bundan dolayı, (I-5.4) denkleminden $\rho^{(1)}$ 'e eşit olan $N P^{(1)}$ 'i almak daha uygun olmaktadır. Genel olarak, $P^{(n)}$ 'den daha uygun bir şekilde nor-

malize olabilen

$$\rho^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} p^{(n)} \quad (I-5.5)$$

dağılım fonksiyonunu tanımlayabiliriz. Burada,

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

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

ii- Radyal Dağılım Fonksiyonları:

Sıvı-Hal kuramında en önemli büyüklük, $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$ sistemdeki bir molekülün $d\vec{r}_1$ 'de ve diğerinde aynı zamanda $d\vec{r}_2$ 'de bulunma olasılığı olmak üzere $\rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ dağılım fonksiyonudur. Bir akışkanda $\rho^{(2)}$, yalnız $r_{12} = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$ na bağlıdır. Atomlar arasında kuvvetlerin olmadığı, yani $\phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ olduğu halde $Z = V^N$ ve (I-5.2) ve (I-5.5) denkleminde

$$\rho^{(n)} = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{V^{N-n}}{V^N} \quad (I-5.6)$$

olduğundan, rastgele bir sistem için

$$\rho^{(2)} = \frac{N(N-1)}{V^2} \quad (\text{I-5.7})$$

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

$$\rho^{(2)}(r_{12}) = \rho^2 g(r_{12}) \quad (\text{I-5.8})$$

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

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

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

$$Q(N, V, T) = \frac{1}{h^{3N} N!} (2\pi M k_B T)^{\frac{3N}{2}} Z \quad (\text{I-5.9})$$

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

$$Q_G = \sum_{\text{tüm } N} \exp [N\mu / k_B T] \cdot Q(N, V, T) \quad (\text{I-5.10})$$

ile verilmektedir.

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

$$P_N = \frac{\exp [N\mu / k_B T] Q(N, V, T)}{Q_G} \quad (\text{I-5.11})$$

dır. $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$, N 'e bakmaksızın $d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n$ de gözlenebilen moleküllerin olasılığı olmak üzere $\rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$ dağılım fonksiyonu $\rho_N^{(n)}$, kanonik topluluk dağılım fonksiyonlarına karşı gelmek üzere,

$$\rho^{(n)} = \sum_{N \geq n} \rho_N^{(n)} P_N = (\bar{N})^n \quad (\text{I-5.12})$$

denklemleri ile verilmektedir. Böylece,

$$\int \dots \int \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \sum P_N \frac{N!}{(N-n)!} \quad (\text{I-5.13})$$

veya P_N ile daima ortalamaları tanımlayarak

$$\int \cdots \int \rho^{(n)}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle \quad (\text{I-5.14})$$

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

$$\int \int \rho^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \langle N(N-1) \rangle = \bar{N}^2 - \bar{N} \quad (\text{I-5.15})$$

alabiliriz. Bundan başka

$$\int \rho^{(1)}(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \bar{N}$$

ve

$$\int \int \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \rho^{(1)}(\vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = (\bar{N})^2 \quad (\text{I-5.16})$$

olduğundan, (I-5.15) den (I-5.16) denklemini çıkartıp, $\rho^{(1)}(r) = \rho$ ve $\rho^{(2)}(r) = \rho^{(2)}(r_{12})$ olduğu hatırlanırsa

denklemini elde ederiz. Bu denklemin sol taraf V ve T de μ kısımla potansiyeline göre türevini alarak

$$V \int \left[\rho(r)^{(2)} - \rho^2 \right] d\vec{r} = \bar{N}^2 - (\bar{N})^2 - \bar{N} \quad (\text{I-5.17})$$

bulunur. Böylece $\int [g(r) - 1] d\vec{r}$ fonksiyonunu, kaymalarının ve özel olarak \bar{N}^2 ve $(\bar{N})^2$ arasındaki farkın terimlerinde ifade edebiliriz. (I-5.17) den $S(k)$ yapı faktörünün $k \rightarrow 0$ iken limiti için

$$S(0) = 1 + \rho \int [g(r) - 1] d\vec{r}$$

$$= 1 + \frac{\bar{N}^2 - (\bar{N})^2 - \bar{N}}{\rho V} = \frac{\bar{N}^2 - (\bar{N})^2}{\rho V} \quad (\text{I-5.18})$$

elde ederiz. Şimdi (I-5.18) denkleminin sağ tarafının izotermal kompresibiliteye nasıl bağlandığını gösterelim.

(I-5.10) denkleminin her iki tarafını \bar{N} ile çarparsak

$$\bar{N} \cdot Q_G = \bar{N} \sum_N \exp(N\mu/k_B T) \cdot Q(N, V, T)$$

$$= \sum_N N \exp(N\mu/k_B T) \cdot Q(N, V, T) \quad (\text{I-5.19})$$

denklemini elde ederiz. Bu denklemin sabit V ve T de μ kimyasal potansiyeline göre türevini alırsak

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V,T} \cdot Q_G + \bar{N} \sum_N (N/k_B T) \exp(N\mu/k_B T) Q(N,V,T) \\ = \sum_N N (N/k_B T) \exp(N\mu/k_B T) \cdot Q(N,V,T)$$

veya

$$\left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V,T} = \frac{1}{k_B T} [\bar{N}^2 - (\bar{N})^2] \quad (\text{I-5.20})$$

denklemini buluruz. Bu sonucu (I-5.18) denklemini ile birleştirirsek

$$S(0) = \frac{k_B T}{\beta V} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu}\right)_{V,T} \quad (\text{I-5.21})$$

elde ederiz.

$$S dT - V dP + N \mu = 0$$

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

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

$$S(0) = k_B T \beta K_T \quad (I-5.25)$$

veya

denklemini elde ederiz.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial \beta} \right)_T = \frac{1}{\beta} \left(\frac{\partial P}{\partial \beta} \right)_T \quad (I-5.22)$$

denklemini yazabiliriz. Fakat

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

olduğundan (I-5.22) denklemini yardımı ile

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right) = V \beta \left(\frac{\partial \beta}{\partial P} \right)_T \quad (I-5.23)$$

buluruz. Diğer taraftan K_T izotermal kompressibilite

$$\frac{1}{K_T} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \beta} \right)_T \quad (I-5.24)$$

ile tanımlanmaktadır. (I-5.21, 23, 24) denklemlerini birleştirirsek, uzun

dalga boyu limitinde $S(0)$ yapı faktörünü K_T ye bağlayan

$$S(0) = k_B T \rho K_T \quad (I-5.25)$$

denklemine elde ederiz.

ergimis tuz iki tara bilimsine balindir (Ergimis NaCl). Boyle bir sisten
 icerisinde yapilan X ışınlari (veya nötronların) difraksiyonu deneylerinden
 ortaya çıkan verilerin deparlenmesiyle iyonik bir akiskanın nasıl
 yapılandığını gösterimleyebiliriz.

B O L U M II

ERGİMİS METAL TUZ KARISIMLARININ YAPISI VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

(II-1) İYONİK SIVILARIN YAPISI, YAPI FAKTÖRLERİ VE RADYAL DAĞILIM FONKSİYONU

Son yıllarda ergimiş metal tuzları üzerinde yapılan deneysel ve kuramsal çalışmalar bunların termodinamik özelliklerinin anlaşılması üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Ergimiş metallerin yapılarının anlaşılmasında kullanılan deneysel yöntemler genellikle, X ışınları ve nötronların difraksiyonu deneylerine dayanmaktadır. Kuramsal kesindeki çalışmalar ise ergimiş metal veya metal tuzlarının tamamıyla iyonlarına ayrıldığı yani iyonik sıvılar olarak üniform bir yük nötralleşmesi altında çeşitli fiziksel modeller çerçevesinde analitik olarak incelenmesine dayanır.

Bu paragrafta iyonik sıvıların yapısını ^(12,14,15), paragraf (II-2) de kısmi yapı faktörlerini, paragraf (II-3) de yüklü katı kürelerden oluşan akışkanlar için ortalama küresel yaklaşıklık yöntemini ve paragraf (II-4) ve (II-5) de elde edilen analitik sonuçları ikili ergimiş tuz karışımlarının yapısal ve termodinamik özellikleri için vereceğiz.

Elektriksel olarak nötr olan ve iyonlardan oluşmuş sıvı sistemler, genellikle iki iyon türünü veya bileşenlerini kapsarlar. Örneğin en basit

ergimiş tuz iki tane bileşene haizdir (Ergimiş NaCl). Böyle bir sistem üzerinde yapılan X ışınları (veya nötronların) difraksiyonu deneylerinden ortaya çıkan verilerin değerlendirilmesiyle iyonik bir akışkanın nasıl yapılandığını gösterimleyebiliriz.

α ve β tipi iyonik türlerden oluşan bir ergimiş tuz üzerine gelen X ışınlarının (veya nötronların) $I(\theta)$ saçılma şiddeti (θ saçılma açısının yarısı), tuzun $S_{\alpha\beta}(\vec{k})$ kısmi yapı faktörlerinin fonksiyonu olarak ifade edilebilir ($k = 4\pi \sin\theta/\lambda$). $S_{\alpha\beta}(\vec{k})$ kısmi yapı faktörleri, değişik tipteki iyon çiftleri için $g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ -radyal dağılım fonksiyonlarının Fourier dönüşümleri olarak aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır⁽²⁾:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \delta_{\alpha\beta} + \rho \int [g_{\alpha\beta}(\vec{r}) - 1] \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II-1.1})$$

$g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ -radyal dağılım fonksiyonu bir sıvı içerisinde izotropik olduğundan (II-1.1) denklemini küresel koordinatlardaki θ ve φ açısı üzerinden integre edersek,

$$S_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \delta_{\alpha\beta} + \rho \int [g_{\alpha\beta}(\vec{r}) - 1] 4\pi r^2 \frac{\sin \vec{k} \cdot \vec{r}}{k r} d\vec{r} \quad (\text{II-1.2})$$

buluruz. Burada $\rho = N/V$ birim hacim içerisinde bulunan herbir türdeki iyonların sayısı ve $4\pi \rho g_{\alpha\beta}(\vec{r}) r^2 d\vec{r}$ ise α türündeki bir iyonun r - uzaklığında bulunan dr - kalınlığındaki küresel bir kabuğun iç kısmında bir β türünden iyonun bulunma olasılığıdır. (II-1.1) ve (II-1.2) bağıntılarının ters fourier dönüşümleri,

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

$$= \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{2\pi^2\rho r} \int [S_{\alpha\beta}(\vec{k}) - 1] \vec{k} \sin \vec{k}\vec{r} d\vec{k}$$

(II-1.3)

ile verilmektedir. f_{α} , α türündeki iyonların atomik saçılma faktörü (nötronlar için ortalama saçılma uzunluğu) olmak üzere, $I(\vartheta)$ saçılma şiddeti,

$$I(\vartheta) = N \left[f_{++}^2 S_{++}(\vec{k}) + f_{--}^2 S_{--}(\vec{k}) + 2 f_{+} f_{-} S_{+-}(\vec{k}) \right] \quad (\text{II-1.4})$$

ile tanımlanmaktadır. Kısmi yapı faktörlerinde oluşan yapısal bilgi, ilgimizi çeken sistemler için, $a_{\alpha\beta}$ fonksiyonları biçiminde gösterilmektedir ve

$$a_{\alpha\beta} = 1 + N (n_{\alpha} n_{\beta})^{-\frac{1}{2}} [S_{\alpha\beta}(\vec{k}) - \delta_{\alpha\beta}] \quad (\text{II-1.5})$$

ifadesi ile tanımlanmaktadır.

İyonik yapı faktörlerinin özellikleri ergimiş tuzlar için, sıvı alaşımlar için Bhatia-Thornton tarafından verilen yöntem ile benzerliğinden $S_{\alpha\beta}(\vec{k})$ ların lineer kombinasyonları olarak ifade edilmektedir.

İlk olarak, iyonik kısmi yapı faktörlerini iki iyonik bileşenle sayı yoğunluğu kaymaları arasındaki korelasyon faktörleri olarak yazabiliriz:

$$S_{\alpha\beta}(\vec{k}) = \frac{1}{2n} \langle n_{\alpha}(\vec{k}, 0) n_{\beta}(-\vec{k}, 0) + n_{\beta}(\vec{k}, 0) n_{\alpha}(-\vec{k}, 0) \rangle \quad (\text{II-1.6})$$

Burada $R_j(t)$, t zamanında j. iyonun konumu ve toplam α . bileşen üzerinden alınmak üzere $n_{\alpha}(\vec{k}, t)$,

$$n_{\alpha}(\vec{k}, t) = \sum_{j(\alpha)} \exp [i \vec{k} \cdot \vec{R}_j(t)] \quad (\text{II-1.7})$$

ile verilmektedir. Böylece iyonik türlere bakılmaksızın $n(\vec{k}, t)$ toplam sayı yoğunluğundaki kaymayı,

$$n(\vec{k}, t) = n_{+}(\vec{k}, t) + n_{-}(\vec{k}, t) \quad (\text{II-1.8})$$

ile ve $q(\vec{k}, t)$ konsantrasyonundaki kaymayı,

$$q(\vec{k}, t) = n_{+}(\vec{k}, t) - n_{-}(\vec{k}, t) \quad (\text{II-1.9})$$

ile ifade edebiliriz.

Bu değişkenlere karşı gelen korelasyon fonksiyonları ise

$$S_{NN}(\vec{k}) = \frac{1}{2n} \langle n(\vec{k}, 0) n(-\vec{k}, 0) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[S_{++}(\vec{k}) + S_{--}(\vec{k}) + 2 S_{+-}(\vec{k}) \right] \quad (\text{II-1.10})$$

$$S_{QQ}(\vec{k}) = \frac{1}{2n} \langle q(\vec{k}, 0) q(-\vec{k}, 0) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[S_{++}(\vec{k}) + S_{--}(\vec{k}) - 2 S_{+-}(\vec{k}) \right] \quad (\text{II-1.11})$$

ve

$$S_{NQ}(\vec{k}) = \frac{1}{4n} \langle n(\vec{k}, 0) q(-\vec{k}, 0) + q(\vec{k}, 0) n(-\vec{k}, 0) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[S_{++}(\vec{k}) - S_{--}(\vec{k}) \right] \quad (\text{II-1.12})$$

denklemleri ile verilirler. Böylece (II-1.4) saçılma şiddetini $f_+ \simeq f_-$ durumunda toplam sayı yoğunluğu kaymalarını ve $f_+ \simeq -f_-$ olduğunda yük yoğunluğu kaymalarını göstermek üzere (II-1.10, 11, 12) denklemleri kulla-

Bu değişkenlere karşı gelen korelasyon fonksiyonları ise

$$S_{NN}(\vec{k}) = \frac{1}{2n} \langle n(\vec{k}, 0) n(-\vec{k}, 0) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[S_{++}(\vec{k}) + S_{--}(\vec{k}) + 2 S_{+-}(\vec{k}) \right] \quad (\text{II-1.10})$$

$$S_{QQ}(\vec{k}) = \frac{1}{2n} \langle q(\vec{k}, 0) q(-\vec{k}, 0) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[S_{++}(\vec{k}) + S_{--}(\vec{k}) - 2 S_{+-}(\vec{k}) \right] \quad (\text{II-1.11})$$

ve

$$S_{NQ}(\vec{k}) = \frac{1}{4n} \langle n(\vec{k}, 0) q(-\vec{k}, 0) + q(\vec{k}, 0) n(-\vec{k}, 0) \rangle$$

$$= \frac{1}{2} \left[S_{++}(\vec{k}) - S_{--}(\vec{k}) \right] \quad (\text{II-1.12})$$

denklemleri ile verilirler. Böylece (II-1.4) saçılma şiddetini $f_+ \simeq f_-$ durumunda toplam sayı yoğunluğu kaymalarını ve $f_+ \simeq -f_-$ olduğunda yük yoğunluğu kaymalarını göstermek üzere (II-1.10, 11, 12) denklemleri kulla-

nılarak yeniden

$$I(\vartheta) = \frac{1}{2} N \left[(f_+ + f_-)^2 S_{NN}(\vec{k}) + (f_+ - f_-)^2 S_{aQ}(\vec{k}) + 2(f_+^2 - f_-^2) S_{Na}(\vec{k}) \right] \quad (\text{II-1.13})$$

şeklinde yazabiliriz.

(II-2) İKİLİ ERGİMİŞ SAF METAL KARIŞIMLARININ KISMI YAPI FAKTÖRLERİ VE TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİ

(16)
Bhatia-Thornton zayıf saçılma yaklaşıklığını ve Van Hove korelasyon fonksiyon tekniğini kullanarak ikili bir alaşım için (sıvı veya katı halde) saçılma fonksiyonunu $S_{NN}(\vec{k})$, $S_{aQ}(\vec{k})$ ve $S_{Na}(\vec{k})$ üç dinamik yapı faktörünün terimleriyle ifade edilebileceğini göstermiştir. İkili bir sistem için $a_{\alpha\beta}(\vec{k})$ kısmi yapı faktörlerini, (II-1.2) denklemini (II-1.5) denkleminde yerine koyarsak, $\rho = N/V$ olmak üzere,

$$a_{\alpha\beta} = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \int_0^{\infty} \left[g_{\alpha\beta}(r) - 1 \right] \frac{\sin \vec{k} \cdot \vec{r}}{k r} r^2 dr \quad (\text{II-2.1})$$

şeklinde tanımlayabiliriz. Burada $g_{\alpha\beta}(r) = g_{\beta\alpha}(r)$ olduğundan $a_{\alpha\beta} = a_{\beta\alpha}$ dır. Böylece ikili metal karışımları için $S_{NN}(\vec{k})$ sayı yoğunluğu korelasyonu, $S_{aQ}(\vec{k}) = S_{cc}(\vec{k})$ konsantrasyon korelasyonu ve $S_{Na}(\vec{k}) = S_{Nc}(\vec{k})$ sayı yoğunluğu-konsantrasyon korelasyon fonksiyonları, $c_2 = c$ ikinci

metalin konsantrasyonu, $c_1 = c(1-c)$ birinci metalin konsantrasyonu olmak üzere $a_{\alpha\beta}(\vec{k})$, kısmi yapı faktörlerinin terimlerinde

$$S_{NN}(\vec{k}) = (1-c)^2 a_{11}(\vec{k}) + c^2 a_{22}(\vec{k}) + 2c(1-c) a_{12}(\vec{k})$$

$$S_{NC}(\vec{k}) = c(1-c) \left[(1-c)(a_{11}(\vec{k}) - a_{12}(\vec{k})) - c(a_{22}(\vec{k}) - a_{12}(\vec{k})) \right]$$

$$S_{CC}(\vec{k}) = c(1-c) \left[1 + c(1-c)(a_{11}(\vec{k}) + a_{22}(\vec{k}) - 2a_{12}(\vec{k})) \right] \quad (\text{II-2.2})$$

veya

$$a_{11}(\vec{k}) = S_{NN}(\vec{k}) + \frac{2}{(1-c)} S_{NC}(\vec{k}) + \frac{1}{(1-c)^2} S_{CC}(\vec{k}) - \frac{c}{1-c}$$

$$a_{22}(\vec{k}) = S_{NN}(\vec{k}) - \frac{2}{c} S_{NC}(\vec{k}) + \frac{1}{c^2} S_{CC}(\vec{k}) - \frac{1-c}{c}$$

$$a_{12}(\vec{k}) = a_{21}(\vec{k}) = S_{NN}(\vec{k}) + \frac{2c-1}{c(1-c)} S_{NC}(\vec{k}) - \frac{1}{c(1-c)} S_{CC}(\vec{k}) + 1 \quad (\text{II-2.3})$$

şeklinde tanımlayabiliriz.

$S_{NN}(\vec{k})$, $S_{NC}(\vec{k})$ ve $S_{CC}(\vec{k})$ dinamik yapı faktörleri uzun dalga boyu limitinde ($k \rightarrow 0$), ifade edilirse k_B , Boltzmann sabiti, G , serbest Gibbs enerjisi, K_T , izotermal kompresibilite, P , basınç ve δ , hacim varyasyonu,

$$\delta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{T,P} = \frac{v_1 - v_2}{c v_1 + (1-c) v_2} = \frac{N}{V} (v_1 - v_2) \quad (\text{II-2.4})$$

(v_1 ve v_2 , α ve β türünden olan iyonların atom başına kısmi molar hacimleri) olmak üzere, bunlar

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{cc}(\vec{k}) = \frac{N k_B T}{\left(\frac{\partial^2 G}{\partial c^2} \right)_{T,P,N}} = \frac{c(1-c)}{1 + \frac{2c(1-c)\omega}{k_B T}} \quad (\text{II-2.5})$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{NN}(\vec{k}) = \left(\frac{N}{V} \right) k_B T K_T + \delta^2 \lim_{k \rightarrow 0} S_{cc}(\vec{k}) \quad (\text{II-2.6})$$

ve

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{NC}(\vec{k}) = - \delta \lim_{k \rightarrow 0} S_{cc}(\vec{k}) \quad (\text{II-2.7})$$

ile verilirler. Burada ω iki metal arasındaki değişme enerjisini ifade eder. İdeal bir çözelti halinde $\omega=0$ olacağından (II-2.5) denklemi,

$$S_{cc}(0) = c(1-c) \quad (\text{II-2.8})$$

haline dönüşür. Genellikle (II-2.5) denklemiyle tanımlanan

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{cc}(\vec{k}) = S_{cc}(0) \quad \text{yapı sabiti Bhatia-Thornton yapı faktörü}$$

olarak bilinir. Eğer ω negatif ise ikili metal çözeltisi kritik bir

noktayı haizdir ve T_c , kritik temperaturü $T_c = \frac{1}{2} \cdot |\omega| \cdot \frac{1}{k_B}$

ile verilir ve $S_{cc}(0)$ noktasının yakınında konsantrasyon kaymaları oldukça yüksektir. Son olarak, (II-2.3) denklemleri,

$$\theta = \frac{N}{V} k_B T K_T \quad (\text{II-2.9})$$

olmak üzere (II-2.5, 6, 7) denklemleri yardımıyla,

$$a_{11} = \theta + \left[\frac{1}{(1-c)^2} - \frac{2\delta}{1-c} + \delta^2 \right] S_{cc} - \frac{c}{1-c} \quad (\text{II-2.10})$$

$$a_{22} = \theta + \left[\frac{1}{c^2} + \frac{2\delta}{c} + \delta^2 \right] S_{cc} - \frac{1-c}{c} \quad (\text{II-2.11})$$

$$a_{12} = a_{21} = \theta + \left[\delta^2 - \frac{(2c-1)\delta}{c(1-c)} - \frac{1}{c(1-c)} \right] S_{cc} + 1 \quad (\text{II-2.12})$$

biçimine dönüşürler. Bu denklemler katyonlar arasındaki yapı faktörleri olarak bilinirler.

(II-3) ORTALAMA KÜRESEL YAKLAŞIKLIK

Seyreltik elektrolit çözeltilerin üzerinde Debye ve Hückel tarafından gerçekleştirilen çalışma (4), iyonik sıvıların yapılarının anlaşılmasında kuramsal olarak atılan ilk adımdır. Bu çalışmaya göre, çözeltinin tüm iyonları noktasal yüklerden oluşmakta ve ortak bir iyon etrafında oluşan ortalama elektrostatik potansiyel yardımıyla çözeltinin yapı faktörleri ve dolayısıyla termodinamik özellikleri de saptanabilmektedir.

(5)

Daha sonraları, Mayer yapmış olduğu bir çalışmada, nötr parçacıklardan oluşan reel bir gaz için, lokal termodinamik denge halinde bulunan plazma modeli kullanarak geliştirmiş olduğu pertürbatif açılımları, Coulomb etkileşimleri altında yeniden düzenleyerek iyonik çözeltilere uygulamış ve bu alanda yeni bir gelişmeye yol açmıştır.

(6)

Waisman ve Lebowitz, tüm sıvı iyonlarının katı kürelerden oluştuğunu ve aralarında kısa menzilli çekim kuvvetleri ile birlikte Coulomb kuvvetlerinin de etkili olduğunu varsayarak iki bileşenli ergimiş tuz karışımlarının $g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ radyal dağılım fonksiyonlarının kuramsal olarak saptanmasında ortalama küresel yaklaşıklık modelini geliştirmiştir.

$g_{\alpha\beta}(\vec{r})$ radyal dağılım fonksiyonunun analitik hesabında,

$$h_{\alpha\beta}(\vec{r}) = g_{\alpha\beta}(\vec{r}) - 1 \quad (\text{II-3.1})$$

net korelasyon fonksiyonunu tanımlamak üzere,

$$h_{\alpha\beta}(\vec{r}) = c_{\alpha\beta}(\vec{r}) + \sum_{\gamma} \rho_{\gamma} \int c_{\alpha\gamma}(|\vec{r} - \vec{r}'|) h_{\gamma\beta}(\vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{II-3.2})$$

Ornstein-Zernike (O-Z) integral denklemi kullanılmaktadır. Burada $c_{\alpha\beta}(\vec{r})$ direkt korelasyon fonksiyonudur. İyonlar arasındaki Coulomb potansiyeli, ϵ_0 ortamın dielektrik sabiti, z_α ve z_β α ve β türündeki iyonların değerleri olmak üzere

$$\phi_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \frac{z_\alpha z_\beta e^2}{\epsilon_0 r} \quad (\text{II-3.3})$$

ile tanımlanırsa, kısa menzilli kuvvetlerin etkisi altında, $c_{\alpha\beta}(\vec{r})$ korelasyon fonksiyonu Percus-Yevick (P-Y) yaklaşıklığı (13) ile ve uzun dalga boyu limitinde

$$c_{\alpha\beta}(\vec{r}) = \left\{ 1 - \exp\left[-\phi_{\alpha\beta}(\vec{r})/k_B T\right] \right\} g_{\alpha\beta}(\vec{r}) \quad (\text{II-3.4})$$

ile Hypernetted Chain (HNC) yaklaşıklığı (13) yöntemiyle de

$$c_{\alpha\beta}(\vec{r}) = h_{\alpha\beta}(\vec{r}) - \ln g_{\alpha\beta}(\vec{r}) - \phi_{\alpha\beta}(\vec{r})/k_B T \quad (\text{II-3.5})$$

(6) şeklinde ifade edilirler. Waisman ve Lebowitz, (II-3.4) denkleminin ortalama küresel yaklaşıklık modelinde Laplace dönüşümünü de kullanarak analitik bir çözümünü vermişlerdir. Ortalama küresel yaklaşıklık, $c_{\alpha\beta}(\vec{r})$ direkt korelasyon fonksiyonları için, α türünden bir iyon ile β türünden bir iyon arasındaki ortalama uzaklık $\sigma_{\alpha\beta} = (\sigma_\alpha + \sigma_\beta)/2$ olmak üzere ($\sigma_\alpha, \sigma_\beta$, α ve β türünden iyonların çapları) aşağıdaki yaklaşık ifadeleri öngörür.

$$g_{\alpha\beta}(\vec{r}) = 0 \quad r < \sigma_{\alpha\beta} \quad (\text{II-3.6})$$

$$c_{\alpha\beta}(\vec{r}) = -\frac{z_{\alpha} z_{\beta} e^2}{k_B T \epsilon_0 r} \quad r > \sigma_{\alpha\beta} \quad (\text{II-3.7})$$

(7) Baxter , üç boyutlu (O-Z) denkleminin bir çözümünü, uniform bir nötralleşme altında birbirleriyle kuplej halinde olan tek boyutlu iki integral (8) denklem sistemi haline indirgeyerek bulmuştur. Daha sonra Blum , Baxter'in çözümünden yararlanarak Fourier dönüşümü ile Wiener-Hopft faktörizasyon şemasını kullanarak (O-Z) denklemini analitik olarak çözmeyi başarmıştır. Bundan sonraki paragrafta, Blum'un bu çözümü ile ilgileneceğiz.

(II-4) (O-Z) İNTEGRAL DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

Sayı yoğunluğu ρ_{α} , çapı σ_{α} ve değerliği z_{α} olan α ($\alpha=1, \dots, n$) türünden yüklü katı kürelerin bir karışımından oluşan bir sistemi ele alalım. Karışımın elektronötrlük koşulu,

$$\sum_{\alpha} \rho_{\alpha} z_{\alpha} = 0 \quad (\text{II-4.1})$$

denklemi ile tanımlanmaktadır.

$$c_{\alpha\beta}^0 = c_{\alpha\beta}(r) + \phi_{\alpha\beta}(r)/k_B T \quad (\text{II-4.2})$$

şeklinde kısa-menzilli $c_{\alpha\beta}^0$ fonksiyonlarının tanımını verirsek (II-3.7) denkleminde,

$$c_{\alpha\beta}^0(\vec{r}) = 0 \quad r > \sigma_{\alpha\beta} \quad (\text{II-4.3})$$

olduğunu görebiliriz. $h_{\alpha\beta}(r)$ ve $c_{\alpha\beta}^0(r)$ korelasyon fonksiyonlarının üç boyutlu uzaydaki Fourier dönüşümleri,

$$H_{\alpha\beta}(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} \exp(i\vec{k}\vec{r}) h_{\alpha\beta}(r) \quad (\text{II-4.4})$$

$$C_{\alpha\beta}^0(k) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\vec{r} \exp(i\vec{k}\vec{r}) c_{\alpha\beta}^0(r) \quad (\text{II-4.5})$$

biçiminde gösterimleyebiliriz. Bu denklemleri küresel koordinatlar üzerinden integre edersek

$$S_{\alpha\beta}(r) = 2\pi \int_r^{\infty} dt.t c_{\alpha\beta}^0(t) \quad (\text{II-4.6})$$

$$J_{\alpha\beta}(r) = 2\pi \int_r^{\infty} dt.t h_{\alpha\beta}(t) \quad (\text{II-4.7})$$

olmak üzere,

$$H_{\alpha\beta}(k) = 2 \int_0^{\infty} dr \text{Cos}kr J_{\alpha\beta}(r) \quad (\text{II-4.8})$$

olmak üzere,

$$C_{\alpha\beta}^{\circ}(k) = 2 \int_0^{\infty} dr \cos kr S_{\alpha\beta}(r) \quad (\text{II-4.9})$$

denklemlerini elde ederiz. (II-4.8) ve (II-4.9) denklemleri ile

$$\alpha^2 = 4\pi e^2/k_B T \epsilon_0 \quad \text{olmak üzere}$$

$$D_{\alpha\beta} = z_{\alpha} z_{\beta} \alpha^2 \quad (\text{II-4.10})$$

tanımı altında Ornstein-Zernike denkleminin Fourier dönüşümünü,

$$\lim_{\mu \rightarrow 0} \sum_{\gamma} \left[\delta_{\alpha\beta} + \sqrt{\rho_{\alpha} \rho_{\gamma}} H_{\alpha\gamma}(k) \right] \quad (\text{II-4.10})$$

$$\times \left[\delta_{\gamma\beta} - \sqrt{\rho_{\gamma} \rho_{\beta}} \left(C_{\gamma\beta}^{\circ}(k) - \frac{D_{\gamma\beta}}{k^2 + \mu^2} \right) \right] = \delta_{\alpha\beta} \quad (\text{II-4.11})$$

şeklinde yazabiliriz. Düzensiz bir sistem için, ikinci parantez (simetrik ve k'nın çift fonksiyonu)

$$Q_{\alpha\beta}(k) = \delta_{\alpha\beta} + \sqrt{\rho_{\alpha} \rho_{\beta}} \left[- \int_{\lambda_{\alpha\beta}}^{\sigma_{\alpha\beta}} d\vec{r} Q_{\alpha\beta}(r) \exp(ikr) \right] \quad (\text{II-4.10})$$

$$+ A_{\alpha\beta} \int_{\sigma_{\alpha\beta}}^{\infty} dr \exp(ik-\mu)r \quad (\text{II-4.12})$$

olmak üzere,

$$\delta_{\alpha\beta} - \sqrt{\rho_{\alpha}\rho_{\beta}} \left(C_{\alpha\beta}^{\circ}(k) - \frac{D_{\alpha\beta}}{k^2 + \mu^2} \right) = \sum_{\gamma} a_{\alpha\gamma}(k) a_{\beta\gamma}(-k) \quad (\text{II-4.13})$$

şeklinde faktörize edilebilir. Burada,

$$\lambda_{\alpha\beta} = (\sigma_{\alpha} - \sigma_{\beta})/2 \quad (\text{II-4.14})$$

dır. (II-4.11) ve (II-4.13) bağıntılarından

$$\sum_{\beta} \left[\delta_{\alpha\beta} + \sqrt{\rho_{\alpha}\rho_{\beta}} H_{\alpha\beta}(k) \right] a_{\beta\gamma}(k) = \left[a^T(-k) \right]_{\alpha\gamma}^{-1} \quad (\text{II-4.15})$$

elde ederiz. Bu ifadenin Fourier inversi (II-4.12) bağıntısı kullanılarak elde edilebilir ve

$$J_{\alpha\beta}(r) = a_{\alpha\beta}(r) + \sum_{k} \rho_k \left[\int_{\lambda_{\beta k}}^{\sigma_{\beta k}} dr_1 a_{k\beta}(r_1) J_{\alpha k}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) \right.$$

$$\left. - \exp(-\mu r) \int_{\sigma_{k\beta} - r}^{\infty} dr_1 J_{\alpha k}(r_1) \exp(-\mu r_1) A_{kj} \right] \quad (\text{II-4.16})$$

integral denklemini verir. Burada

$$A_{k\beta} = z_k a_{k\beta}$$

dır. Elektronörlük ko-

şulunu kullanarak,

dir. Böylece $Q_{\alpha\beta}(r)$, r ye bağlı ikinci dereceden polinom olmalıdır.

Özr de genel teknik kavrus için, $Q_{\alpha\beta}(r)$

$$4\pi \sum_k \rho_k \int dr r^2 g_{k\beta}(r) = -z_\beta \quad (\text{II-4.17})$$

yazılır. (II-4.17) denklemi, (II-4.7) denklemi ile

$$\sum_k \rho_k \int_0^\infty dr_1 J_{\alpha k}(r_1) A_{k\beta} = -\frac{1}{2} A_{\alpha\beta} \quad (\text{II-4.18})$$

şeklinde tekrar yazılabilir. Bu nedenle, (II-4.16) denklemini, (II-4.18)

denklemini kullanarak $\mu \rightarrow 0$ limitinde

$$J_{\alpha\beta}(r) = Q_{\alpha\beta}(r) + \frac{1}{2} A_{\alpha\beta} + \sum_k \rho \left\{ \int_0^{\sigma_{\beta k}} dr_1 Q_{k\beta}(r_1) J_{\alpha k}(|\vec{r} - \vec{r}_1|) \right. \\ \left. + \int_0^{\sigma_{\beta k} - r} dr_1 J_{\alpha k}(r_1) A_{k\beta} \right\} \quad (\text{II-4.19})$$

olarak yazabiliriz. $r \leq \sigma_{\alpha\beta}$ olduğu zaman

$$J_{\alpha\beta}(r) = \pi r^2 + J_{\alpha\beta}, \quad J_{\alpha\beta} = 2\pi \int dr r h_{\alpha\beta}(r) \quad (\text{II-4.20})$$

olur. Böylece $Q_{\alpha\beta}(r)$, r ye bağlı ikinci dereceden polinom olmalıdır.

OKY de genel iyonik karışım için, $Q_{\alpha\beta}(r)$

$$Q_{\alpha\beta}(r) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \left\{ -z_{\alpha} a_{\beta} \exp(-\mu r) + (r - \sigma_{\alpha\beta}) Q'_{\alpha\beta} + (r - \sigma_{\alpha\beta})^2 Q''_{\alpha\beta} / 2 \right\} \quad (\text{II-4.21})$$

$$\lambda < r \leq \sigma_{\alpha\beta}$$

$$Q_{\alpha\beta}(r) = \lim_{\mu \rightarrow 0} \left\{ -z_{\alpha} a_{\beta} \exp(-\mu r) \right\} \quad r > \sigma_{\alpha\beta} \quad (\text{II-4.22})$$

dır. Burada

$$a_{\alpha} = \frac{\alpha^2}{2\Gamma(1+\Gamma\sigma_{\alpha})} \left(z_{\alpha} - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_{\alpha}^2 P_n \right) \quad (\text{II-4.23})$$

$$Q'_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\Delta} \left(\sigma_{\alpha\beta} + \frac{\pi}{4\Delta} \sigma_{\alpha} \sigma_{\beta} \zeta_2 \right) - \frac{2\Gamma^2}{\alpha^2} a_{\alpha} a_{\beta} \quad (\text{II-4.24})$$

$$Q''_{\alpha\beta} = \frac{2\pi}{\Delta} \left(1 + \zeta_2 \sigma_{\beta} \frac{\pi}{2\Delta} + \frac{a_{\beta} P_n}{2} \right) \quad (\text{II-4.25})$$

$$\Omega = 1 + \frac{\pi}{2\Delta} \sum_{\alpha} \frac{\rho_{\alpha} \sigma_{\alpha}^3}{1 + \Gamma\sigma_{\alpha}} \quad (\text{II-4.26})$$

$$\zeta_n = \sum \rho_{\alpha} (\sigma_{\alpha})^n \quad (\text{II-4.27})$$

$$\Delta = 1 - \frac{\pi}{6} \zeta_3 \quad (\text{II-4.28})$$

$$P_n = \frac{1}{\Omega} \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \frac{z_{\alpha} \sigma_{\alpha}}{1 + \Gamma \sigma_{\alpha}} \quad (\text{II-4.29})$$

dir. Sonunda, Γ parametresi (ters uzunluk boyutuna sahip)

$$\Gamma = \frac{\alpha}{2} \left\{ \sum_{\alpha=1}^n \rho_{\alpha} \left[\left(z_{\alpha} - \frac{\pi}{2\Delta} \sigma_{\alpha}^2 P_n \right) / (1 + \Gamma \sigma_{\alpha}) \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (\text{II-4.30})$$

olan cebirsel bir denklemin çözümüyle bulunur.

$\sigma_1 = \sigma_2 = \dots = \sigma_n = \sigma$ olduğu zaman, yani iyonik çapların birbirine eşit olduğu durumda, Waisman ve Lebowitz tarafından elde edilen sonuçlarla eşdeğer görülür.

(17)
Abramo'nun yapmış olduğu çalışma, farklı yarıçaplı yüklü katı küre akışkanı için OKY, bütün ergimiş alkali halojenürler için difraksiyon örneklerinin değerlendirilmesine uygulanmıştır. Tasarı, en azından kation ve anyonların büyüklüklerinin çok farklı olmadığı durumda saf ergimiş tuzların gözlenen difraksiyon örneklerinin tam bir hesabını meydana çıkarır.

(II-5) ERGİMİŞ ALKALİ-HALOJENÜR KARIŞIMLARININ TERMODİNAMİK
ÖZELLİKLERİ

i- Kimyasal Potansiyel

Ergimiş tuz karışımlarının kimyasal potansiyelleri, katı çekirdek ve Coulomb etkileşimi katkısı olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. i . bileşenin μ_i kimyasal potansiyeli

$$\mu_i = \mu_i^{hc} + \mu_i^c \quad (\text{II-5.1})$$

dır. Burada μ_i^{hc} katı küre katkısı ve μ_i^c Coulomb katkısını gösterir. Helmholtz serbest enerjisi (F) ve kimyasal potansiyeller arasındaki termodinamik bağıntı,

$$\mu_i^{hc} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_{j \neq i}}^{hc}, \quad \mu_i^c = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_{j \neq i}}^c \quad (\text{II-5.2})$$

dır.

Kimyasal potansiyellerin Coulomb katkısının hesabı için, ilk kez (18) Blum tarafından elde edilmiş olan

$$F^c = k_B T V \left[-\frac{\alpha^2}{4\pi} \left(\Gamma \sum_i \frac{\rho_i z_i^2}{(1 + \Gamma \sigma_i)} + \frac{\pi}{2\Delta} \Omega P_n^2 \right) + \frac{\Gamma^3}{3\pi} \right] \quad (\text{II-5.3})$$

serbest enerjisini kullanırız.

$F^c, \Gamma, \Omega, P_n, \Delta, N_i$ OKY parametrelerinin bir fonksiyonu olduğundan, (II-5.3) ifadesinin N ye göre kısmi türevi

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial F^c}{\partial N_i} \right)_{V, T, \sigma_i, N_{j \neq i}} &= \frac{\partial F^c}{\partial N_i} + \frac{\partial F^c}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial N_i} + \left[\frac{\partial \bar{P}_n}{\partial \Omega} \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial N_i} \right. \\
 &+ \left. \frac{\partial \bar{P}_n}{\partial N_i} \right] \frac{\partial F^c}{\partial P_n} + \left[\frac{\partial F^c}{\partial P_n} \frac{\partial \bar{P}_n}{\partial \Omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \Delta} + \frac{\partial F^c}{\partial \Omega} \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \Delta} \right. \\
 &+ \left. \frac{\partial F^c}{\partial \Delta} \right] \frac{\partial \bar{\Delta}}{\partial N_i} + \left[\left(\frac{\partial \bar{P}_n}{\partial \Gamma} + \frac{\partial \bar{P}_n}{\partial \Omega} \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \Gamma} \right) \frac{\partial F^c}{\partial P_n} \right. \\
 &+ \left. \frac{\partial F^c}{\partial \Omega} \frac{\partial \bar{\Omega}}{\partial \Gamma} + \frac{\partial F^c}{\partial \Gamma} \right] \frac{\partial \Gamma}{\partial N_i} \quad (II-5.4)
 \end{aligned}$$

olarak elde edilebilir.

(II-4.26), (II-4.27), (II-4.28), (II-4.29) ve (II-4.30) denklemlerinden (II-5.4) deki bütün türevleri hesapladığımız zaman ve (II-5.4) de onları yerine koyduğumuz zaman

$$\frac{\mu_i^c}{k_B T} = - \frac{\alpha^2}{4\pi(1+\Gamma\sigma_i)} \left[\Gamma z_i^2 - \frac{2}{3} \left(\frac{\pi}{2\Delta} P_n \right)^2 \sigma_i^2 + \frac{\pi}{\Delta} P_n \sigma_i z_i + \frac{1}{3} \left(\frac{\pi}{2\Delta} P_n \right)^2 \Gamma \sigma_i^4 \right] \quad (II-5.5)$$

bağıntısını elde ederiz.

Diğer taraftan, kimyasal potansiyellerin katı küre katkısını,

$$F = - \int P(V) dV + \text{Sabit} \quad (II-5.6)$$

serbest enerji ve basınç arasındaki bağıntı vasıtasıyla ve OKY çerçevesinde nötral katı kürelerin karışımından ortaya çıkan,

$$\frac{P}{k_B T} = \frac{6}{\pi} \left[\frac{\zeta_0}{\Delta} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\Delta^2} + \frac{3\zeta_2^3}{\Delta^2} \right] \quad (\text{II-5.7})$$

virial basıncını kullanarak

$$\begin{aligned} \mu_i^{hc} = \frac{\mu_{id}}{k_B T} - \ln \Delta + \frac{3\sigma_i \zeta_2}{\Delta} + \left[\frac{3\zeta_1}{\Delta} + \frac{9\zeta_2^2}{\Delta \zeta_3} + \frac{9\zeta_2^2 \ln \Delta}{\zeta_3^2} \right] \sigma_i^2 \\ + \left[\frac{\zeta_0}{\Delta} + \frac{3\zeta_1\zeta_2}{\Delta^2} + \frac{3\zeta_2^3}{\Delta \zeta_3^2} - \frac{6\zeta_2^3}{\zeta_3^3} \ln \Delta - \frac{6\zeta_2^3}{\zeta_3 \Delta} \right] \sigma_i^3 \end{aligned} \quad (\text{II-5.8})$$

elde ederiz. μ_{id} ideal karışımın kimyasal potansiyeli,

$$\zeta_n = \frac{1}{6} \pi \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \sigma_{\alpha}^n \quad \text{ve} \quad \Delta = 1 - \zeta_3$$

ile verilir.

ii- Kısmi Yapı Faktörleri

Ergimiş alkali-halojenür karışımlarında altı kısmi yapı faktörü vardır. Örnek olarak (KBr-NaBr) karışımını alırsak, alkali metallerle ilgili olan kısmi yapı faktörleri (a_{KK} , a_{NaNa} , a_{KNa}) paragraf (II-1.2) de açık-

lanmıştır. Anyonları içeren kısmi yapı faktörleri (a_{KBr} , a_{NaBr} , a_{BrBr}) karışımın elektriksel olarak nötr olması koşulu kullanılarak açıklanabilirler. Eğer bir K^+ iyonu üzerinde bulunursak onun etrafındaki toplam yükü nötrlük koşulunu,

$$-e = n_{Na} \int 4\pi r^2 dr g_{KNa}(r)(+e) + n_K \int 4\pi r^2 dr g_{KK}(r)(+e) + n_{Br} \int 4\pi r^2 dr g_{KBr}(r)(-e) \quad (II-5.9)$$

olarak düzenlemek suretiyle hesaplayabiliriz. $a_{\alpha\beta}(k)$ kısmi yapı faktörleri,

$$a_{\alpha\beta}(k) = 1 + n \int 4\pi r^2 dr [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \quad (II-5.10)$$

olarak tanımlanır. (II-5.9) denklemini,

$$-e = n_{Na} \int 4\pi r^2 dr [g_{KNa}(r) - 1](+e) + n_K \int 4\pi r^2 dr [g_{KK}(r) - 1](+e) + n_{Br} \int 4\pi r^2 dr [g_{KBr}(r) - 1](-e) \quad (II-5.11)$$

şeklinde yazabiliriz ve

$$\int 4\pi r^2 dr [g_{\alpha\beta}(r) - 1] = \frac{1}{n} [a_{\alpha\beta}(0) - 1] \quad (\text{II-5.12})$$

olduğundan (II-5.12) denklemini, (II-5.11) de yerine koyarsak

$$-1 = n_{\text{Na}}/n [a_{\text{KNa}}(0) - 1] + n_{\text{K}}/n [a_{\text{KK}}(0) - 1] - n_{\text{Br}}/n [a_{\text{KBr}}(0) - 1] \quad (\text{II-5.13})$$

ve $c_{\text{Na}} = n_{\text{Na}}/n$ olmak üzere

$$a_{\text{KBr}} = 1 + c_{\text{Na}} a_{\text{KNa}} + c_{\text{K}} a_{\text{KK}} \quad (\text{II-5.14})$$

yazabiliriz. Na^+ iyonu üzerinde bulunduğumuzda benzer şekilde,

$$a_{\text{NaBr}} = 1 + c_{\text{Na}} a_{\text{NaNa}} + c_{\text{K}} a_{\text{NaK}} \quad (\text{II-5.15})$$

buluruz. Br^- iyonu üzerinde bulunursak,

$$+e = n_{\text{K}} \int 4\pi r^2 dr g_{\text{BrK}}(r) (+e) + n_{\text{Na}} \int 4\pi r^2 dr g_{\text{BrNa}}(r) (+e) + n_{\text{Br}} \int 4\pi r^2 dr g_{\text{BrBr}}(r) (-e) \quad (\text{II-5.16})$$

yazarız. Buradan,

$$a_{\text{BrBr}} = c_{\text{Na}} a_{\text{BrNa}} + c_{\text{K}} a_{\text{BrK}} - 1 \quad (\text{II-5.17})$$

elde ederiz. (II-5.14) ve (II-5.15) denklemlerinden (II-5.17) denklemini,

$$a_{\text{BrBr}} = c^2 a_{22} + 2c(1-c) a_{12} + (1-c)^2 a_{11} \quad (\text{II-5.18})$$

şeklinde tekrar yazabiliriz. Burada, $c_{\text{K}} = c$, $c_{\text{Na}} = (1-c)$ ve

$$a_{12} = a_{\text{NaK}} \text{ dir.}$$

iii- İyonik Karışımların Termodinamik Özellikleri

a) Sayı Konsantrasyonu: Sayı konsantrasyonu, genelde

$$x_i = \frac{\beta_i V}{N_{\text{top}}} = \beta_i / \beta \quad (\text{II-5.19})$$

olarak tanımlanır. Burada $N_{\text{top}} = \sum_i N_i$ iyonların toplam sayısı, V hacmi ve $\beta_i = N_i/V$ i iyon türünün sayı yoğunluğudur.

N_1 ve N_2 pozitif iyonların ve N_3 negatif iyonların sayısı olduğundan iyonların toplam sayısı,

$$N_{\text{top}} = N_1 + N_2 + N_3$$

dür.

b) Molar Konsantrasyon: Molar konsantrasyon,

$$c_i = N_{si} / \sum_j N_{sj} \quad (\text{II-5.20})$$

olarak tanımlanır. Burada, N_{sj} , tuzların mol sayısını gösterir.

c) Kısmi Hacımlar: İyonların kısmi hacımları,

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} = - \left(\frac{\partial P}{\partial N_i} \right)_{V, T, N_j, \sigma_i, z_i} / \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T, N_j, \sigma_i, z_i} \quad (\text{II-5.21})$$

formülüyle tanımlanır. Burada P basıncı, iyonik karışım için $P = P(T, V, N_i, \sigma_i, z_i)$ fonksiyonuyla ifade edilir. Burada σ_i iyon çapıdır ve z_i daima sabittir.

Bir molekül tuzun kısmi hacmi,

$$v_{si}(c) = - \left[\left(\frac{\partial P}{\partial N_1} \right)_{N_2, N_3} + \left(\frac{\partial P}{\partial N_3} \right)_{N_1, N_2} \right] / \left[\frac{\partial P}{\partial V} \right]_{T, N_1, N_2, N_3} \quad (\text{II-5.22})$$

dır. Burada, ($i=1,2$, $j=1,2$ ve $i \neq j$) dir. Çünkü iki bileşenli tuz karışımlarında moleküllerin kısmi hacımları,

$$v_{si}(c) = v_i(c) + v_j(c) \quad i=1,2 \quad (\text{II-5.23})$$

olarak konsantrasyona bağlıdır. (II-5.22) denklemini basıncın Coulomb ve katı küre katkısını düşünürsek,

$$v_{si} = - \left[\frac{\partial P^{hc}}{\partial N_i} \right]_{N_j, N_3} + \frac{\partial P^{hc}}{\partial N_3} \Big|_{N_i, N_j} + \frac{\partial P^c}{\partial N_i} \Big|_{N_j, N_3} + \frac{\partial P^c}{\partial N_3} \Big|_{N_i, N_j} \Big]_{V, T} / \left[\frac{\partial P^{hc}}{\partial V} \Big|_{N_1, N_2, N_3} + \frac{\partial P^c}{\partial V} \Big|_{N_1, N_2, N_3} \right]_T \quad (\text{II-5.24})$$

şeklinde yazabiliriz. Katı küre katkısını P^{hc} ve Coulomb katkısını P^c ile gösteririz. OKY çerçevesinde (II-5.24) denklemdeki bütün türevler hesaplanarak v_{si} kısmi hacminin analitik ifadesi,

$$v_{si} = \left\{ \frac{2}{\Delta} + \frac{3\xi_2}{\Delta^2} (\sigma_i + \sigma_3) + \left(\frac{3\xi_1}{\Delta^2} + \frac{9\xi_2}{\Delta^2} \right) \cdot (\sigma_i^2 + \sigma_3^2) + \left(\frac{\xi_0}{\Delta^2} + \frac{6\xi_1\xi_2}{\Delta^3} + \frac{6\xi_2^3}{\Delta^3} \right) (\sigma_i^3 + \sigma_3^3) + \left\{ -\frac{\Gamma}{2\pi\alpha^2} (a_i^2 + a_3^2) + \frac{\Gamma}{4\Delta\Omega} \cdot \left[\frac{P_n}{\alpha^2\Delta} (a_i^2 + a_3^2) + (c_i + c_3) \right] D - \frac{\alpha^2}{4\Delta^2\Omega} (1+B) \cdot (c_i + c_3) \right\} \right.$$

(II-4.25)

$$\left\{ 1 + B - \frac{\pi \Gamma}{2 \alpha^2 \Omega \Delta} D^2 \right\}^{-1} / \left\{ -\frac{6}{\pi} \left[\frac{\zeta_0}{\Delta^2} + \frac{6 \zeta_1 \zeta_2}{\Delta^3} \right. \right.$$

$$\left. \left. + \frac{3 \zeta_2^3}{\Delta^2} \right] + \left\{ \frac{\Gamma^3}{2\pi} \left[1 - \frac{\pi P_n}{\Delta^2 \Omega \Gamma} D \right] + \frac{\alpha^2 P_n^2}{4 \Delta^3 \Omega} \right. \right.$$

$$\left. \left. \cdot (1 + B) \right\} \left\{ 1 + B - \frac{\pi \Gamma}{2 \Omega \alpha^2 \Delta} D^2 \right\}^{-1} \right\}$$

(12)
bulunur . Burada,

$$D = \sum_k \frac{\rho_k \sigma_k a_k}{1 + \Gamma \sigma_k} \quad \text{ve} \quad B = \frac{\Gamma}{\alpha^2} \sum \frac{\rho_k \sigma_k a_k^2}{1 + \Gamma \sigma_k}$$

dır.

d) Hacım varyasyonu:

$$\delta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial c} \right)_{T,P} \quad (\text{II-5.26})$$

olarak tanımlanır. Sistemimizde hacim varyasyonu,

$$\delta = - \frac{N_{top}}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial N_2} \right)_{T, P, N_1} - \left(\frac{\partial V}{\partial N_1} \right)_{T, P, N_2} \right] \quad (\text{II-5.27})$$

olarak ifade edilir. $\left(\frac{\partial V}{\partial N_\alpha} \right)_{T, P, N_\beta} = v_\alpha$ bağıntısı kullanılarak (II-5.27) denklemini aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\delta = \frac{N_{top}}{V} [v_2 - v_1] \quad (\text{II-5.28})$$

Başka şekilde,

$$\delta = \frac{N_{top}}{V} [v_i^0 - v_2^0] \quad (\text{II-5.29})$$

olarak yazılabilir. Burada v_i^0 , saf tuzlarda iyonların kısmi hacimlidir.

e) İzotermal Kompresibilite; İzotermal kompresibilite

$$K_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (\text{II-5.30})$$

olarak tanımlanır, Analitik ifadesi,

$$K_T = -\beta / \left\{ \left[\frac{\Gamma^3}{2\pi} \left(1 - \frac{\pi P_n}{\Delta^3 \Omega \Gamma} D \right) + \frac{\alpha^2 P_n^2}{4\Delta^3 \Omega} \right. \right.$$

$$\left. \cdot (1 + B) \right] \left[1 + B - \frac{\pi \Gamma}{2\Omega \alpha^2 \Delta} D^2 \right]^{-1}$$

(II-5.31)

$$\left. - \frac{6}{\pi} \left(\frac{\xi_0}{\Delta^2} + \frac{6\xi_1 \xi_2}{\Delta^3} + \frac{3\xi_2^2}{\Delta^2} \right) \right\}$$

dır. (I-1) girer

Bu bölümde doğada çok sık rastlanmasa da önemli alkali metal-bromürler karışımlarının termal kararlılıklarını örnek olarak ayrıntılı olarak inceleyeceğiz. Bu incelemeler, daha önceki bölümde ayrıntılı bir biçimde verildiği gibi aynı yöntemle gerçekleştirildiği analitik hesaplarla yapılmıştır ve bilgisayar hesaplamaları için gerekli olan veriler gerekli veriler 1073°K için Tablo I de gösterilmiştir. Ayrıca, bu hesaplamaları gösteren program örnek olarak EK-2 de vermektedir.

Bu bölümdeki hesaplamaları Tablo I de verdiğimiz verilerin ışığında alkali metal-bromürler için yapılmıştır. Bu hesaplamaların sonuçları Tablo II de gösterilmektedir. Bu sonuçların bir kısmını bir sonraki bölümde inceleyeceğiz. Bu sonuçların bir kısmını bir sonraki bölümde inceleyeceğiz.

(III-2) (K,Na)Br

KBr-Br₂ karışımının ayrıntılı olarak 1073°K de K_p izotermal hesaplamalarının sonuçları Tablo III-1 de verilmektedir. Bu sonuçlar K_p için 0.5 de ki değeri $3.09 \cdot 10^{-12}$ cm²/dyn

Alkali Metal Bromür	Ergime Noktası (1073°K)
KBr	588
NaBr	75,536
RbBr	106,433
LiBr	60,809

ALKALİ METAL-BROMÜR TUZLARI KARIŞIMLARININ İNCELENMESİ

(III-1) GİRİŞ

Bu bölümde doğada çok sık rastlanan bazı önemli alkali metal-bromür tuz karışımlarının termodinamik özelliklerini ortak ergime noktaları civarında (1073°K) inceleyeceğiz. Bu inceleme, daha önceki bölümde ayrıntılı bir biçimde vermiş olduğumuz OKY yöntemi çerçevesinde öngörülen analitik hesaplara göre yapılmıştır ve bilgisayar hesaplamaları için yararlanmış olduğumuz gerekli veriler 1073°K için Tablo I de gösterilmiştir^(19,20,21). Ayrıca, bu hesaplamaları gösteren programı örnek olarak EK' te vereceğiz.

Bundan sonraki proagraflarda Tablo I de verdiğimiz verilerin ışığı altında bazı brom tuzları için yapılmış olan bilgisayar çalışmalarının sonuçlarını sıra ile gözden geçireceğiz. Elde ettiğimiz bu sonuçların genel bir değerlendirilmesini ise tartışma bölümünde vereceğiz.

(III-2) (K,Na)Br

KBr-NaBr karışımının ergime noktası civarındaki 1073°K de K_T izotermal kompresibilitesinin çeşitli konsantrasyonlardaki değişimi Şekil (III-1) de verilmiştir. Bu sonuçtan K_T nin $c = 0,5$ de ki değerinin $38,09 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$

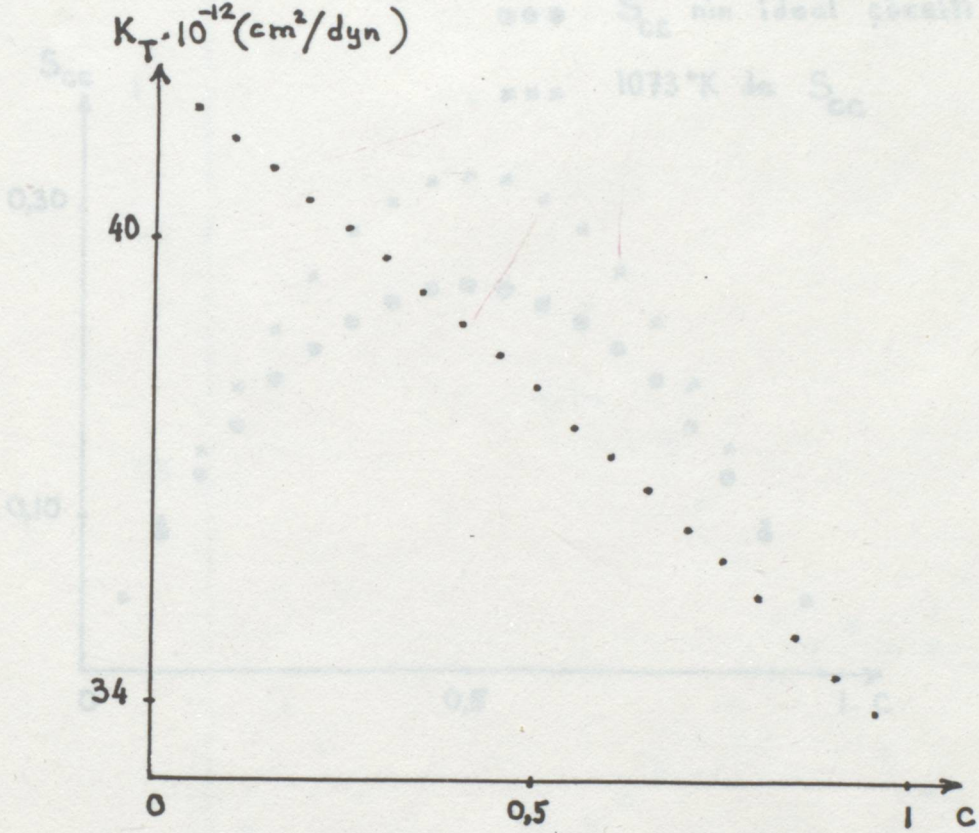
olduğu görülmektedir:

Alkali Metal Bromür	Kısmi Hacim (1073°K)
KBr	95,698
NaBr	75,596
CsBr	120,923
RbBr	106,433
LiBr	60,809

iyon	iyon Çapı (Å°)	iyon Yüğü
Br	3,31	-1
Cs	3,32	+1
Rb	3,04	+1
K	2,80	+1
Na	2,25	+1
Li	1,63	+1

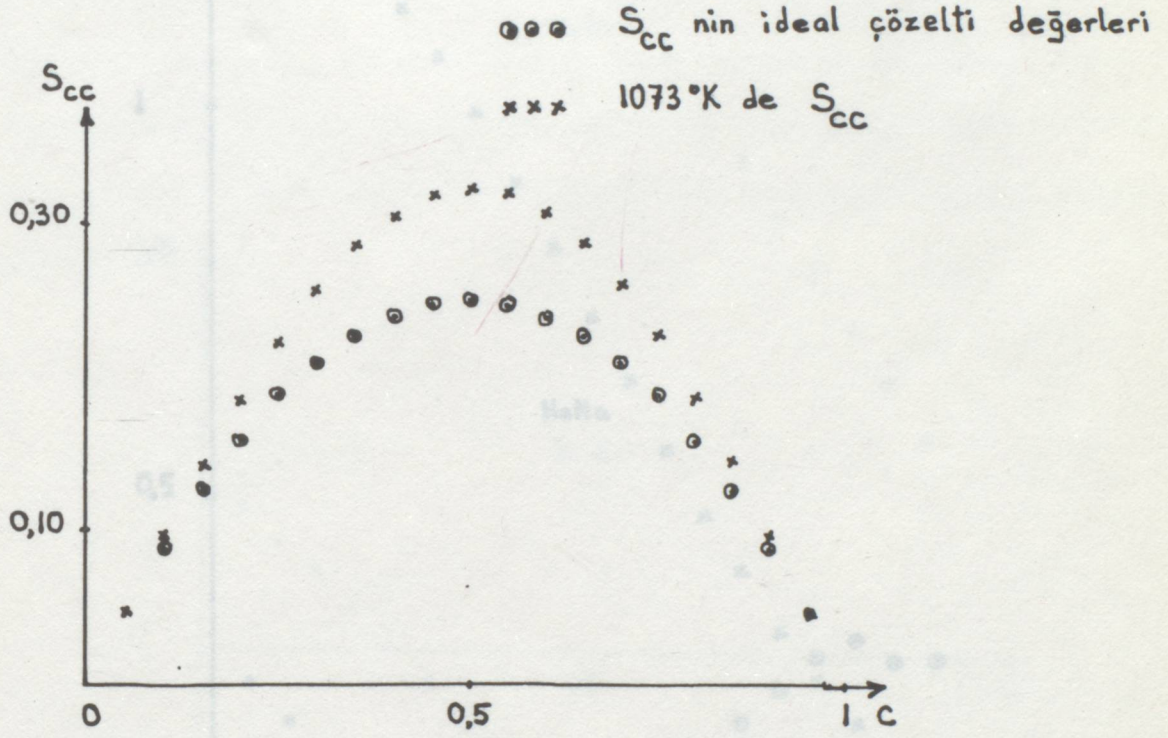
Tablo I

olduğu görülmektedir.



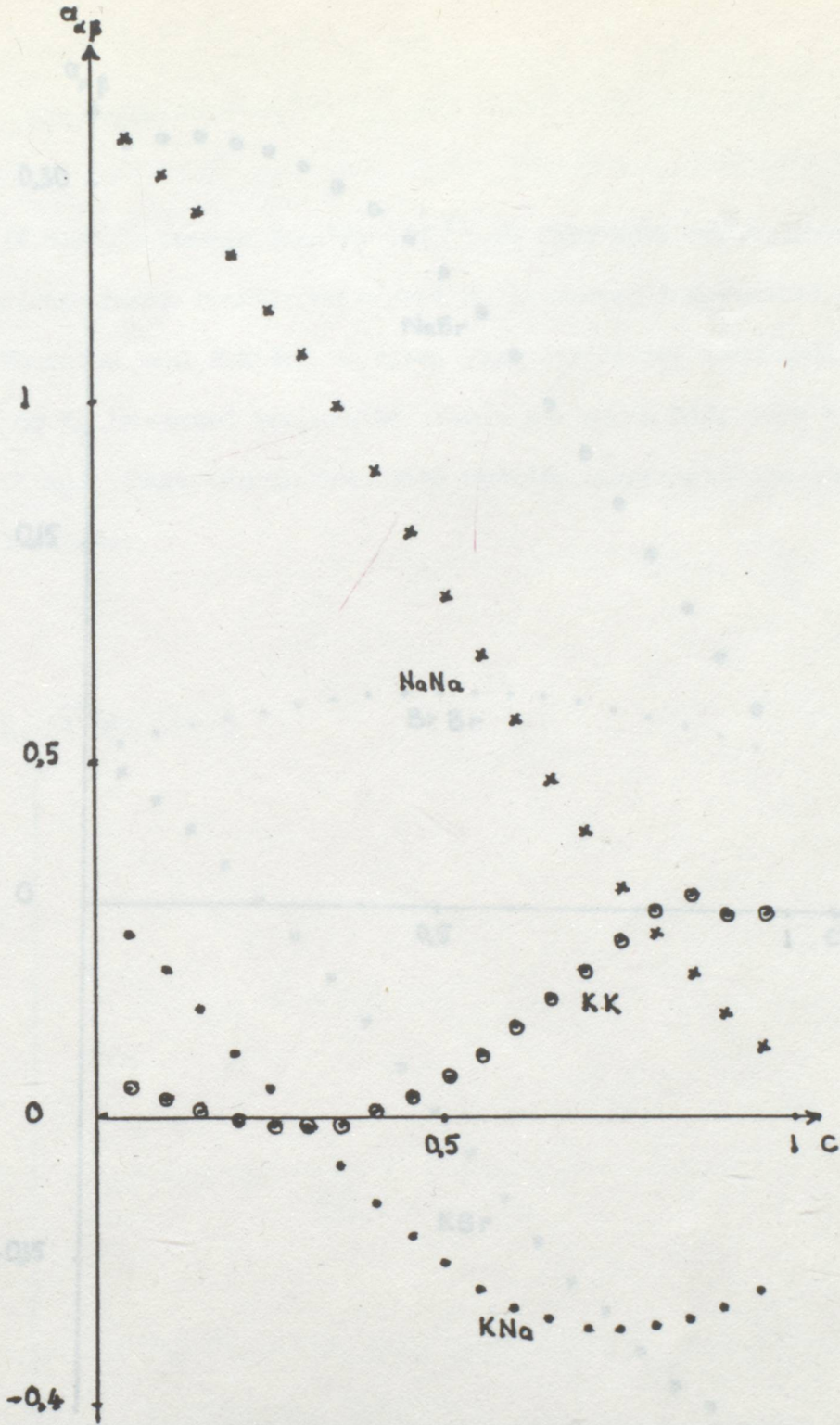
Şekil (III-1): Ergimiş KBr-NaBr sisteminde NaBr için K_T 'nin c konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi,

Şekil (III-2) de ise S_{CC} Bhatia-Thornton yapı faktörünün ideal çözelti haliyle karşılaştırılması gösterilmiştir ve ideal bir çözelti için $S_{CC} = 0,25$ olmasına karşılık KBr-NaBr için $c = 0,5$ de $S_{CC} = 0,3232$ dir.

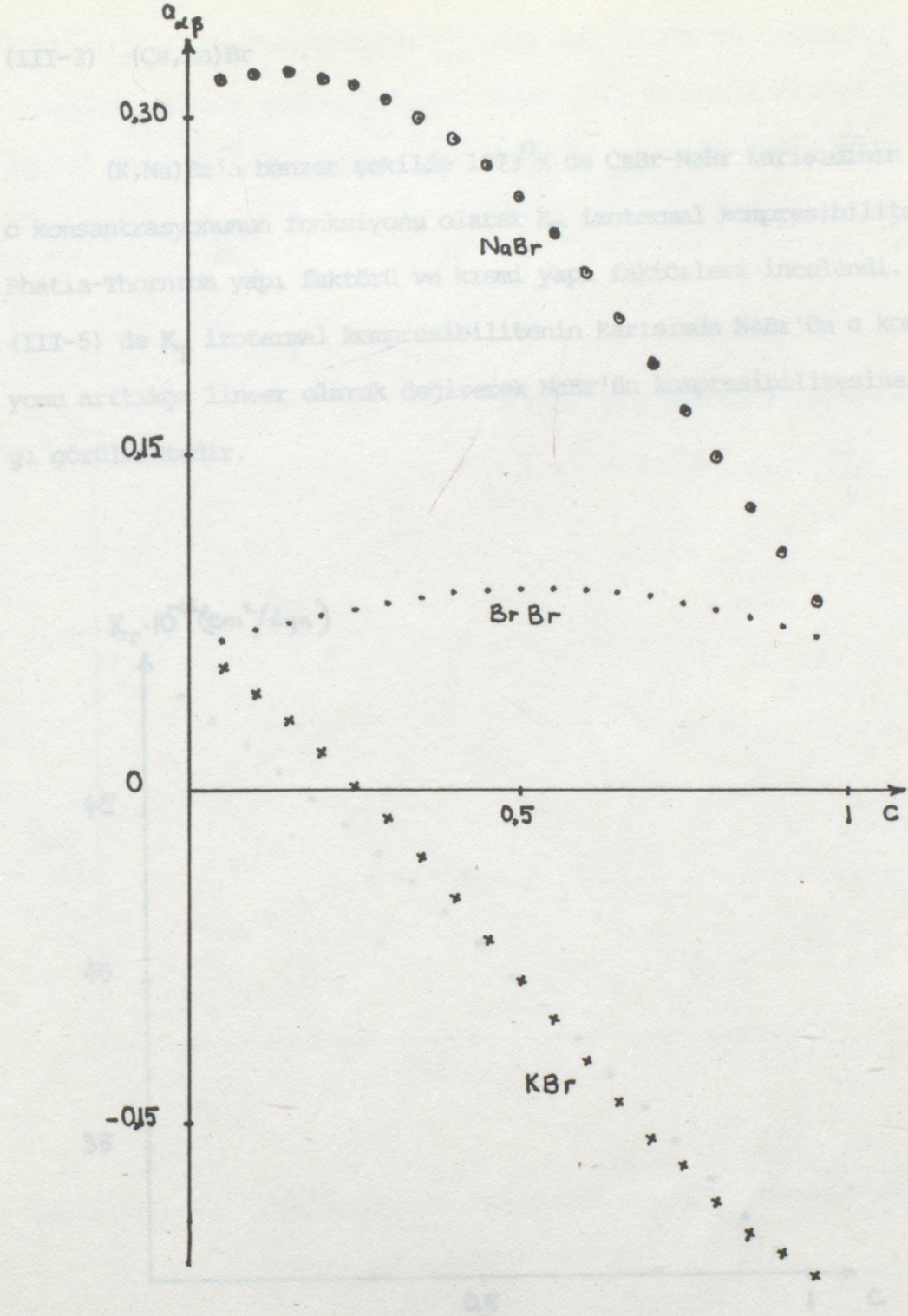


Şekil (III-2): 1073°K de KBr-NaBr'ün S_{cc} yapı faktörü.

Şekil (III-3) de uzun dalga boyu limitinde konsantrasyona bağlı olarak katyonlarla ilgili kısmi yapı faktörlerinin değişimi görülmektedir. Burada üç eğri (II-2.10), (II-2.11) ve (II-2.12) bağıntılarından elde edilmiştir ve karışımdaki K ve Na iyonları arasındaki (a_{KK} , a_{NaNa} ve a_{KNa}) korelasyonlarını göstermektedir. Şekil (III-4) de ise (II-5.14), (II-5.15) ve (II-5.18) bağıntılarından elde edilmiş olan Br iyonlarını içeren kısmi yapı faktörleridir. Burada (a_{KBr} , a_{NaBr} ve a_{BrBr}) ise K, Na ve Br iyonları arasındaki korelasyonları göstermektedir.



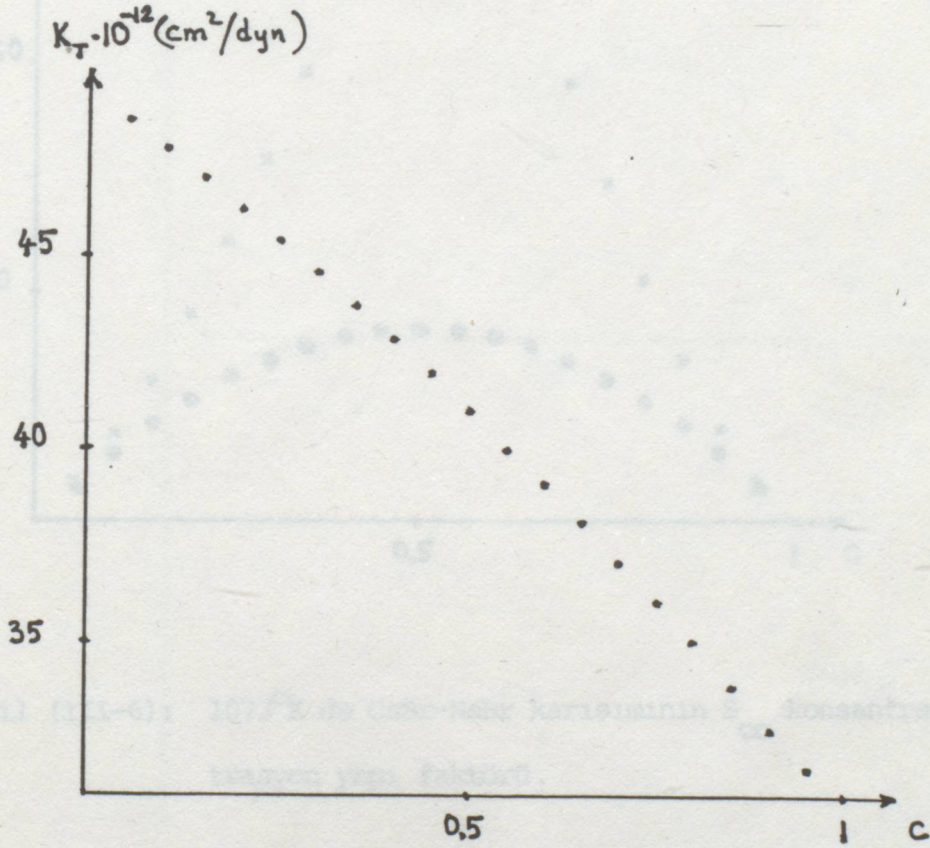
Şekil (III-3): 1073^oK de ergimiş KBr-NaBr sisteminde uzun dalga boyu limitinde katyonların kısmi yapı faktörleri.



Şekil (III-4): 1073°K de ergimiş KBr-NaBr sisteminde Br iyonlarını içeren kısmi yapı faktörleri.

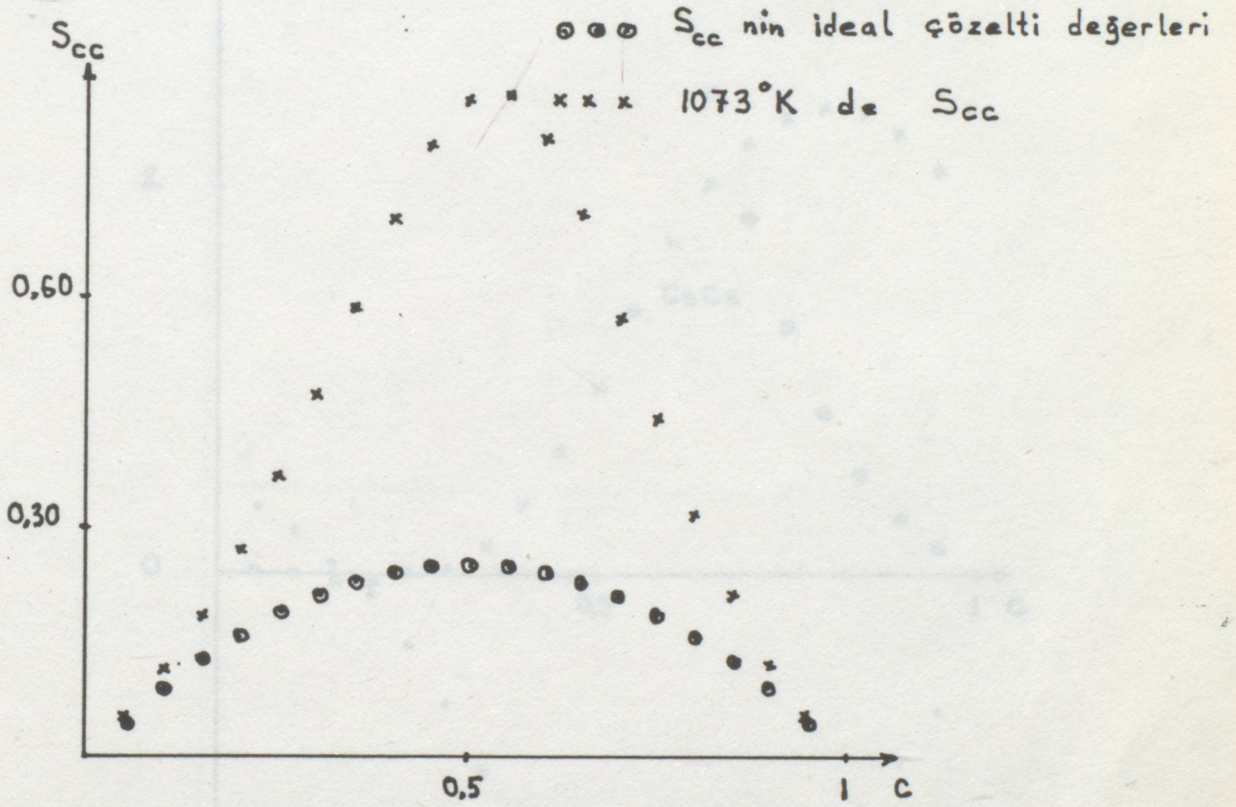
(III-3) (Cs,Na)Br

(K,Na)Br'a benzer şekilde 1073°K de CsBr-NaBr karışımının NaBr'ün c konsantrasyonunun fonksiyonu olarak K_T izotermal kompresibilitesi, S_{CC} Bhatia-Thornton yapı faktörü ve kısmi yapı faktörleri incelendi. Şekil (III-5) de K_T izotermal kompresibilitenin karışımda NaBr'ün c konsantrasyonu arttıkça lineer olarak değişerek NaBr'ün kompresibilitesine yaklaştığı görülmektedir.



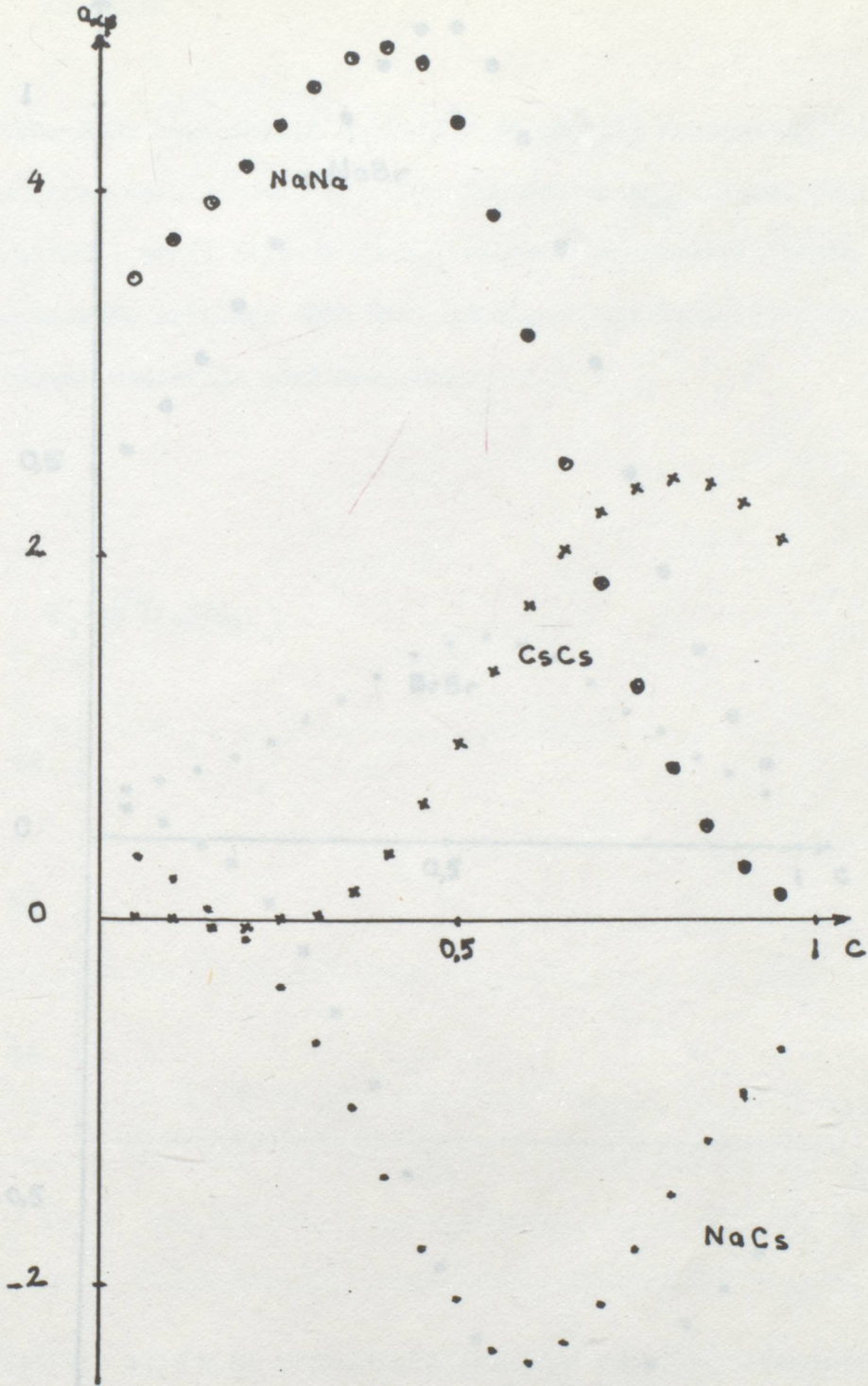
Şekil (III-5): Ergimiş CsBr-NaBr sisteminde 1073°K de NaBr için K_T 'nin c konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişimi.

Şekil (III-6) da CsBr-NaBr'ün S_{CC} yapı faktörünün ideal çözelti haliyle karşılaştırılması gösterilmiştir. Şekil (III-6) dan görüldüğü gibi S_{CC} eğrisi ideal çözelti haline yakın değildir ve $c=0,5$ deki değeri $S_{CC}=0,854$ dür.



Şekil (III-6): 1073°K de CsBr-NaBr karışımının S_{CC} konsantrasyon-konsantrasyon yapı faktörü.

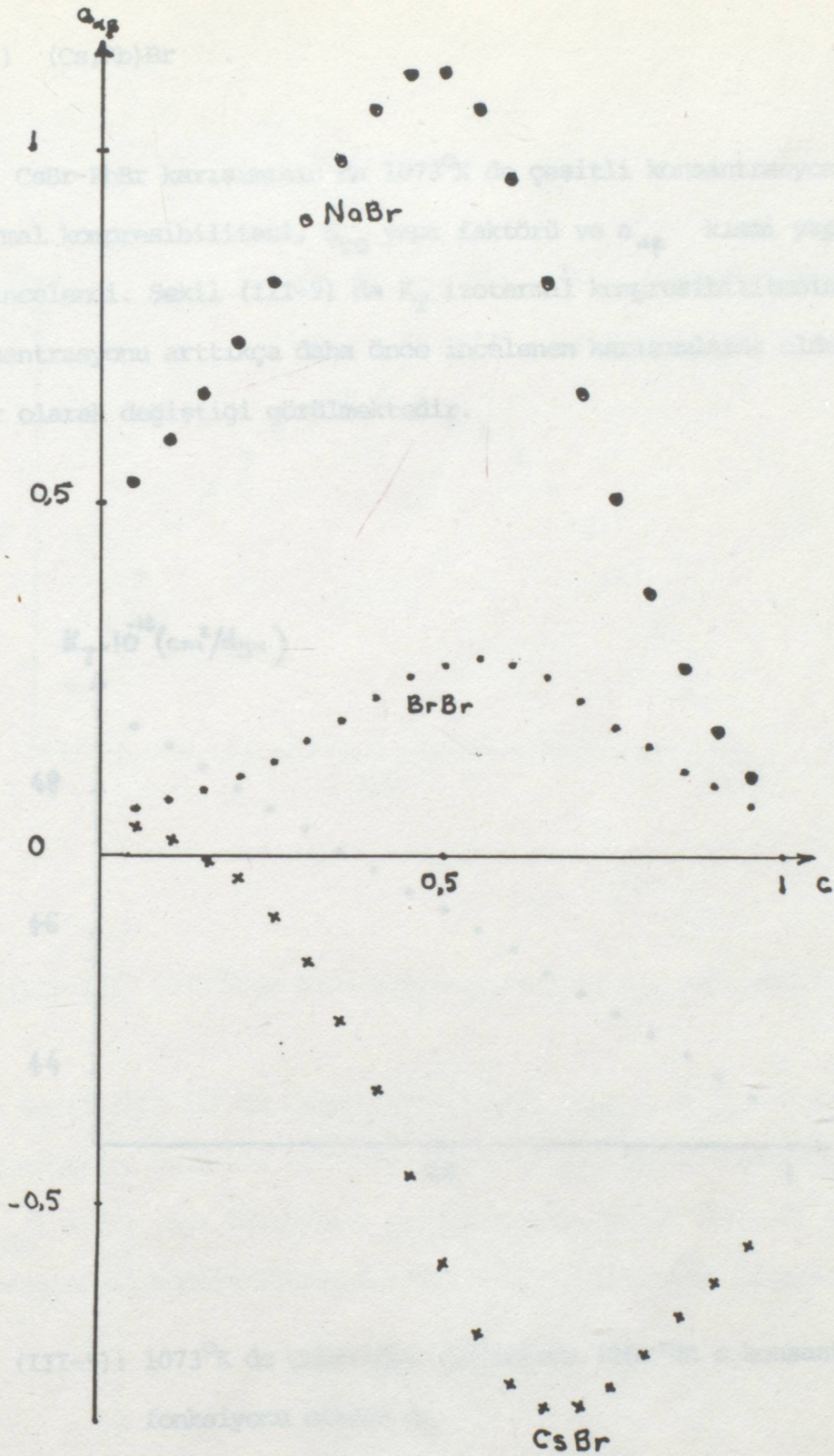
Şekil (III-7) de bu karışım için katyonlarla ilgili (a_{CsCs} , a_{NaNa} ve a_{NaCs}) kısmi yapı faktörleri görülmektedir. Şekil (III-8) ise Br iyonlarını içeren (a_{CsBr} , a_{NaBr} ve a_{BrBr}) kısmi yapı faktörlerini göstermektedir. Ayrıca Şekil (III-7) ve Şekil (III-8) de bu karışımlarda kısa mesafe düzeninin daha etkin olduğu görülmektedir.



Şekil (III-7): 1073°K de CsBr-NaBr sisteminde katyonların kısmi yapı

faktörleri.

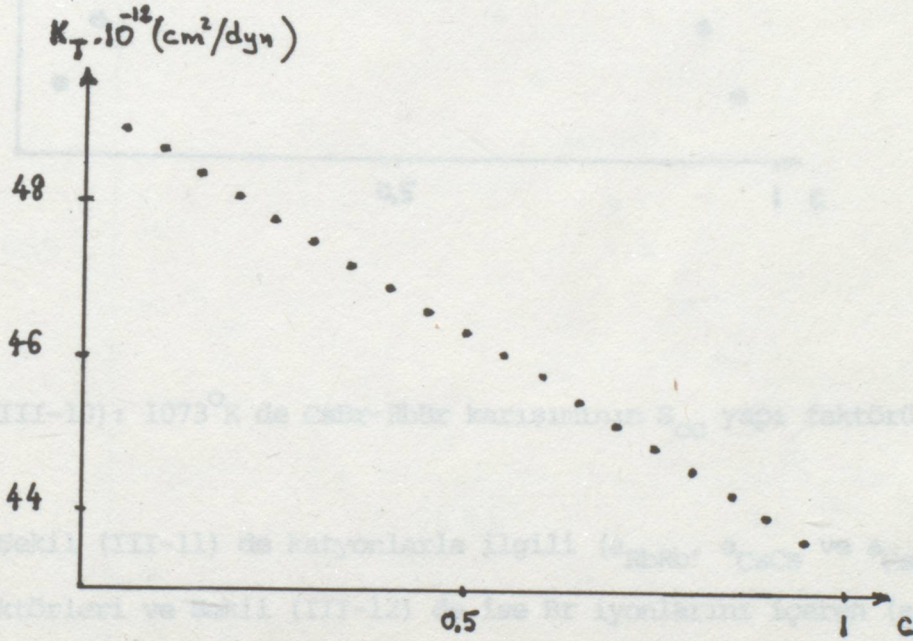
İçerjen kısmi yapı faktörleri.



Şekil (III-8): 1073°K de ergimiş CsBr-NaBr sisteminde Br iyonlarını içeren kısmi yapı faktörleri.

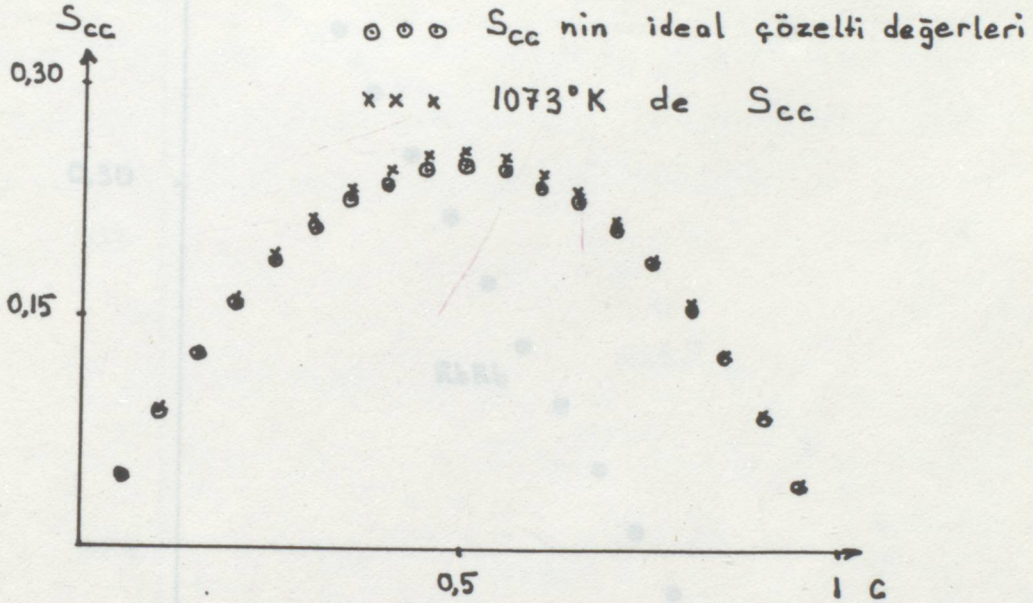
(III-4) (Cs,Rb)Br

CsBr-RbBr karışımının da 1073°K de çeşitli konsantrasyonlarda K_T izotermal kompresibilitesi, S_{CC} yapı faktörü ve $a_{\alpha\beta}$ kısmi yapı faktörleri incelendi. Şekil (III-9) da K_T izotermal kompresibilitenin RbBr'ün c konsantrasyonu arttıkça daha önce incelenen karışımlarda olduğu gibi lineer olarak değiştiği görülmektedir.



Şekil (III-9): 1073°K de CsBr-RbBr sisteminde RbBr'ün c konsantrasyonunun fonksiyonu olarak K_T .

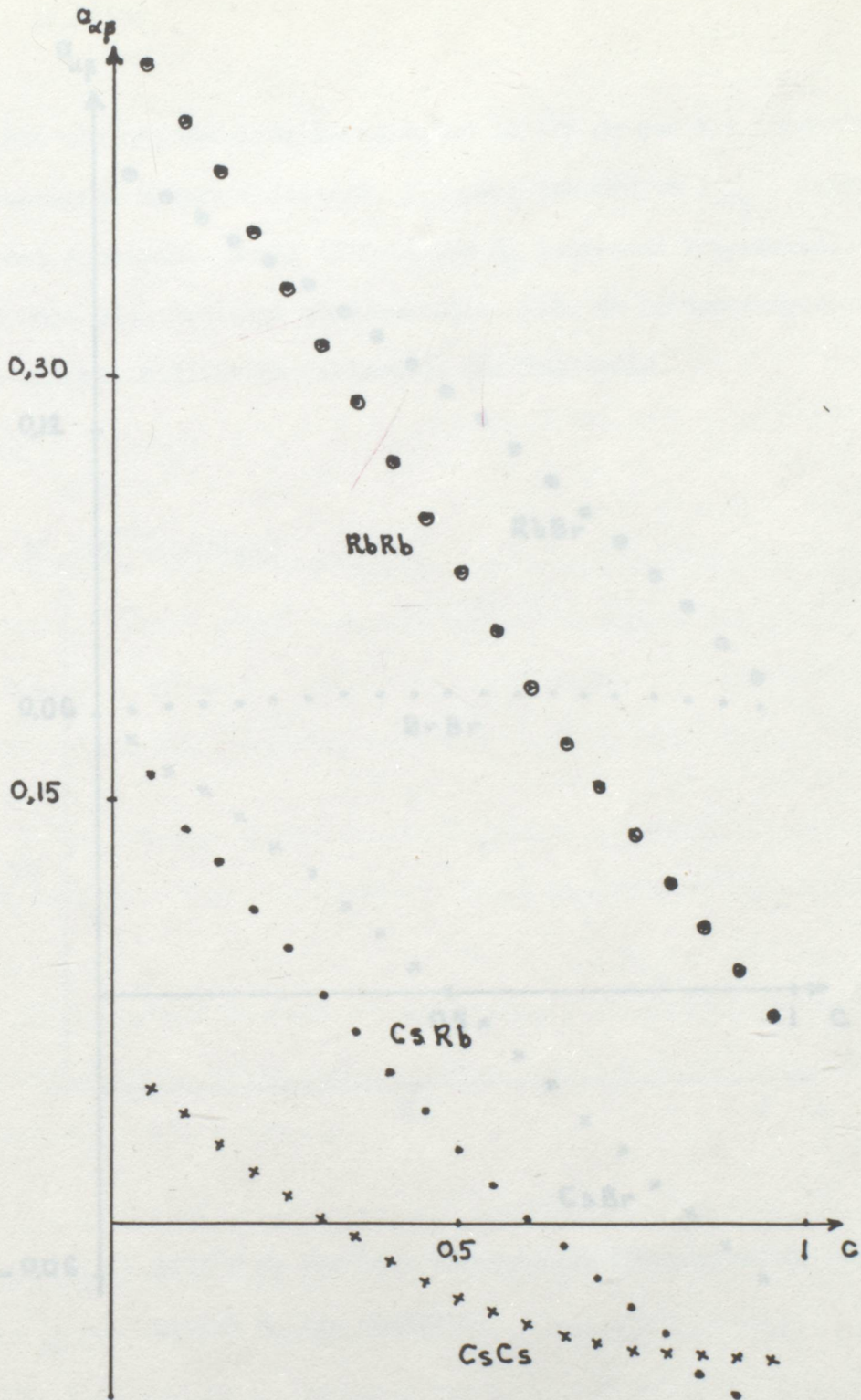
Şekil (III-10) da (Cs,Rb)Br'ün S_{CC} yapı faktörünün c konsantrasyonu ile değişiminin ideal çözelti haline çok yakın olduğu görülmektedir ve $c = 0,5$ için $S_{CC} = 0,259$ dir.



Şekil (III-10): 1073°K de CsBr-RbBr karışımının S_{cc} yapı faktörü.

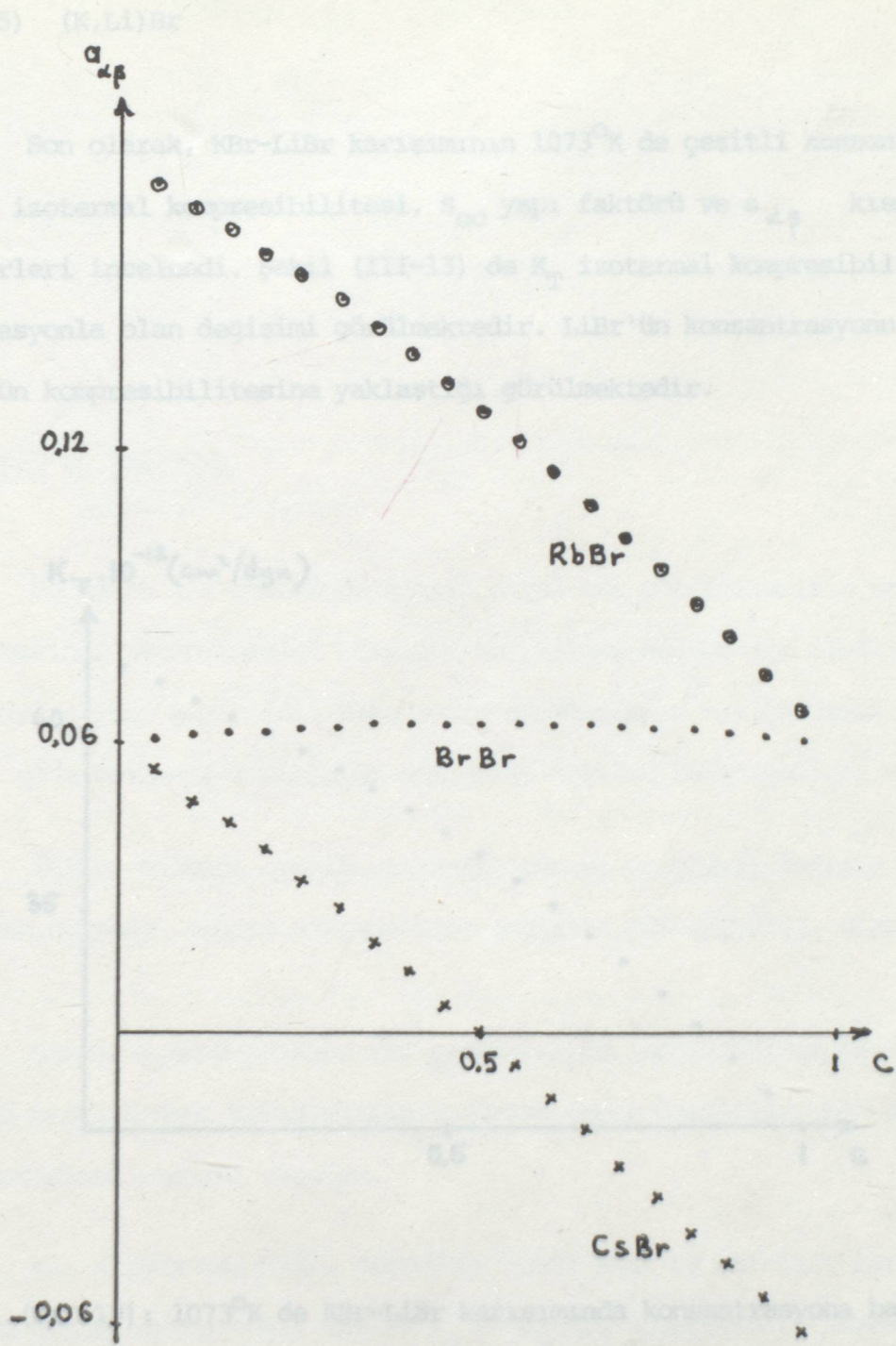
Şekil (III-11) de katyonlarla ilgili (a_{RbRb} , a_{CsCs} ve a_{CsRb}) kısmi yapı faktörleri ve Şekil (III-12) de ise Br iyonlarını içeren (a_{CsBr} , a_{RbBr} ve a_{BrBr}) kısmi yapı faktörleri görülmektedir. Şekil (III-12) de Br iyonları arasındaki korelasyonların hemen hemen değişmediği ortaya çıkmaktadır.

Şekil (III-11): 1073°K de CsBr-RbBr karışımının katyonların kısmi yapı faktörleri.



Şekil (III-12): 1073°K de CsBr-RbBr karışımında Br iyonlarının

Şekil (III-11): 1073°K de CsBr-RbBr karışımında katyonların kısmi yapı faktörleri.

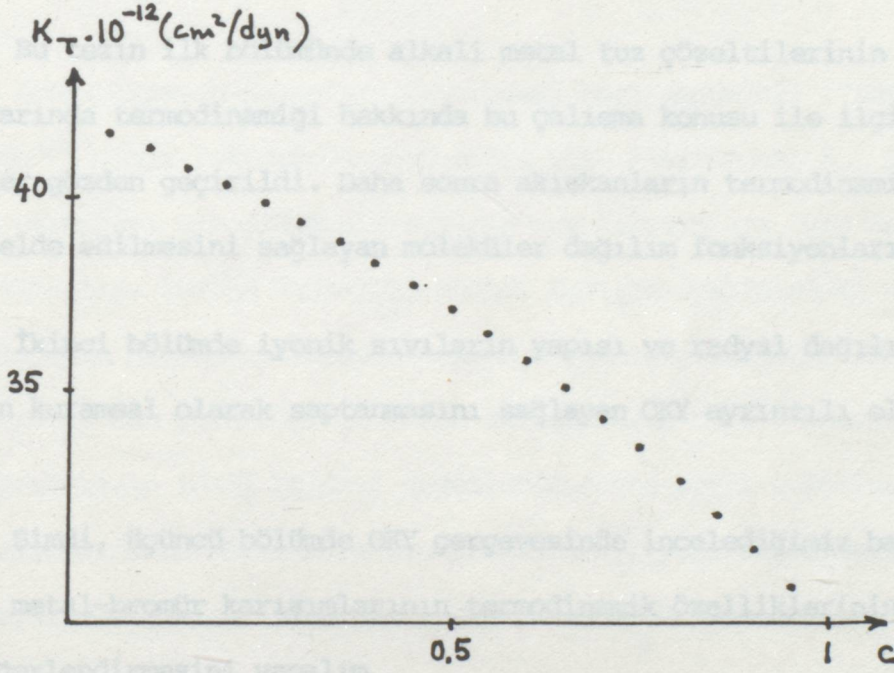


Şekil (III-12): 1073°K ergimiş CsBr-RbBr karışımında Br iyonlarını içeren kısmi yapı faktörleri.

(III-5) (K,Li)Br

Son olarak, KBr-LiBr karışımının 1073^oK de çeşitli konsantrasyonlarda K_T izotermal kompresibilitesi, S_{CC} yapı faktörü ve $a_{\alpha\beta}$ kısmi yapı faktörleri incelendi. Şekil (III-13) de K_T izotermal kompresibilitenin konsantrasyonla olan değişimi görülmektedir. LiBr'ün konsantrasyonu arttıkça LiBr'ün kompresibilitesine yaklaştığı görülmektedir.

SONUÇLAR VE TARTIŞMA



Şekil (III-13): 1073^oK de KBr-LiBr karışımında konsantrasyona bağlı olarak K_T nin değişimi.

Fakat bu karışım için S_{CC} yapı faktörünün ve $a_{\alpha\beta}$ kısmi yapı faktörlerinin konsantrasyona göre değişimlerinde bozulmalar görüldüğünden bu grafikleri buraya koymaya gerek görmedik.

beklenen bir biçimde doğrusal olarak azaldığı görülmektedir.

Karışım	KBr-NaBr	CsBr-NaBr	CsBr-RbBr	KBr-LiBr
$c=0,5$				
$K_T \cdot 10^{-12}$	38,087	41,084	46,354	37,149

BÖLÜM IV

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tezin ilk bölümünde alkali metal tuz çözeltilerinin ergime noktası civarında termodinamiği hakkında bu çalışma konusu ile ilgili olan gelişmeler gözden geçirildi. Daha sonra akışkanların termodinamik özelliklerinin elde edilmesini sağlayan moleküler dağılım fonksiyonları verildi.

İkinci bölümde iyonik sıvıların yapısı ve radyal dağılım fonksiyonlarının kuramsal olarak saptanmasını sağlayan OKY ayrıntılı olarak tartışıldı.

Şimdi, üçüncü bölümde OKY çerçevesinde incelediğimiz bazı ergimiş alkali metal-bromür karışımlarının termodinamik özelliklerinin toplu olarak bir değerlendirmesini yapalım.

Ele alınan KBr-NaBr, CsBr-NaBr, CsBr-RbBr ve KBr-LiBr karışımları için konsantrasyona bağlı olarak K_T izotermal kompresibilitelerini veren

Şekil (III-1,5,9,13) 'ü incelediğimizde, konsantrasyonlar 0 ve 1 limitine yaklaşırken, karışımı oluşturan her bileşenin kendi K_T izotermal kompresibilitelerine yaklaştığı görülmektedir. Bu sonuçlar, deneysel sonuçlara oldukça yakındır. Örnek olarak KBr-NaBr karışımını alırsak Şekil (III-1) KBr'ün çoğunlukta olduğu kısımda ($c=0$), izotermal kompresibilitelerinin değeri $42,2 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, NaBr için ise ($c=1$), $33,5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, ol-

beklenen bir biçimde doğrusal olarak azaldığı sonucu ortaya çıkmaktadır.

Karışım $c = 0,5$	KBr-NaBr	CsBr-NaBr	CsBr-RbBr	KBr-LiBr
$K_T \cdot 10^{-12}$	38,087	41,054	46,354	37,149

Tablo 3 : 1073°K de $c = 0,5$ konsantrasyonunda karışımların izotermal kompresibiliteleri.

Konsantrasyon kaymaları arasındaki korelasyonları ifade eden Bhatia-Thornton⁽¹⁶⁾ yapı faktörünün uzun dalga boyu limitindeki S_{cc} lerinin ideal halden sapmaları ele aldığımız ergimiş tuz karışımları için Şekil (IV-1) de gösterilmiştir. 1073°K sıcaklığı herbir karışım içerisindeki yer alan herbir bileşenin ergime noktasından oldukça yüksek alınmıştır (Tablo 4). Şekil (IV-1) den görüldüğü gibi tüm karışımların $c = 0,5$ konsantrasyonundaki S_{cc} değerlerinin ideal haldeki değerlerden daha büyük değerlere eriştiği göze çarpmaktadır. KBr-LiBr sisteminde ise S_{cc} yapı faktörlerinin yapılan bilgisayar çalışmaları sonucunda bozuk olduğu görülmüştür.

Bileşen	KBr	NaBr	CsBr	RbBr	LiBr
Ergime Noktası (°K)	1007	1020	909	953	820

Tablo 4 : Alkali metal bromürlerin ergime noktaları.

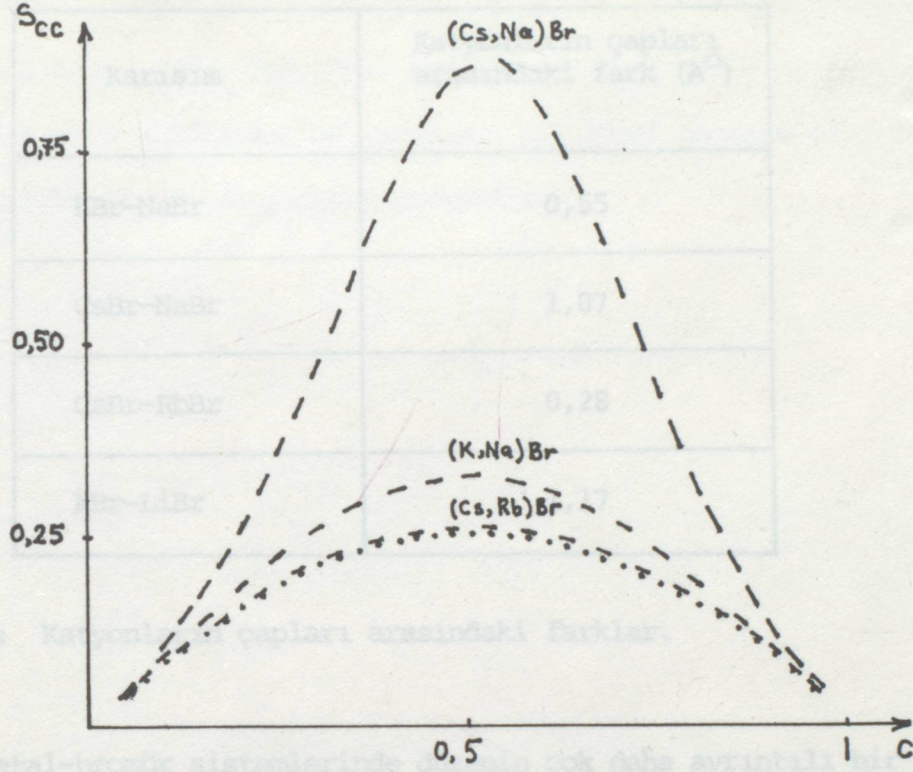
duğu görülmektedir. Deneysel alışmalar sonucunda elde edilen değerler ise KBr için $43,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, NaBr için $33,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ olarak bulunmuştur⁽¹⁹⁾. Bu sonuçları OKY ile elde ettiğimiz sonuçlarla karşılaştırırsak, modelin tamamıyla deneylerle uygunluk içinde olduğu görülmektedir. Diğer bileşenlerin kompresibilitelerinin deney sonuçları ile karşılaştırılması Tablo 2 de gösterilmiştir.

Bileşenler	$K_T \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ (OKY)	$K_T \cdot 10^{-12}$ (Deneysel)	Bağıl Hata (%)
KBr	42,2	43,8	3,6
NaBr	33,5	33,6	0,3
CsBr	49,3	40,90-54,54*	20,5-9,6
RbBr	43,3	42,57*	1,7
LiBr	29,4	29,4	0

Tablo 2 : Alkali metal bromürlerin 1073°K de K_T izotermal kompresibilitelerin değerleri ile deneysel karşılaştırılması.

* Yüzey gerilimine göre hesaplanmıştır.

Tablo 2 den karışımların her bir bileşenin izotermal kompresibilitelerinin değerlerinin deneysel değerlerle uygun olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Ayrıca herbir karışımın bileşenlerinin ortak noktasındaki ($c = 0,5$) K_T lerin değerleri Tablo 3 de gösterilmiştir. Bulunan bu kuramsal sonuçları, bu karışımlar için deneysel olarak yapılan bir çalışmaya rastlanmadığından karşılaştırma olanağını bulamadık. şekil (III-1,5,9,13) den grldğu gibi, tüm karışımların izotermal kompresibilitelerinin konsantrasyon arttıka



Şekil (IV-1): 1073 K de KBr-NaBr, CsBr-NaBr ve CsBr-RbBr ergimiş tuz karışımlarında ikinci bileşenin c konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak S_{cc} yapı faktörü. Noktalı eğri S_{cc} nin ideal çözelti değerini verir.

Bunun nedeninin sisteme yer alan K ve Li iyonlarının kısmi hacimleri arasındaki ve dolayısıyla herbir iyon çapı arasındaki büyük farklılıktan kaynaklandığını söyleyebiliriz (Tablo 5).

Tablo 5 den görüleceği gibi katyonların çapları arasındaki fark küçüldükçe çözelti ideal hale yaklaşmaktadır. Sonuç olarak KBr-LiBr karışımı dışında kalan tüm sistemlerdeki konsantrasyon kaymaları ideal bir çözelti halinin üzerinde bir artma göstermektedir.

Şekil (III-3,4,7,8,11,12) de gösterimlenen kısmi yapı faktörleri

Karışım	Katyonların çapları arasındaki fark (A°)
KBr-NaBr	0,55
CsBr-NaBr	1,07
CsBr-RbBr	0,28
KBr-LiBr	1,17

Tablo 5 : Katyonların çapları arasındaki farklar.

alkali metal-bromür sistemlerinde düzenin çok daha ayrıntılı bir açıklamasını sağlar. Kısmi yapı faktörlerinin (II-2.10,11,12) tanımlarından alkali iyonlar için

$$\Delta N_{\beta} = c_{\beta} (\alpha_{\alpha\beta} - \alpha_{\beta\beta}) \quad (IV-1)$$

(20) bağıntısı bir α iyonu etrafındaki β iyonlarının toplam sayısı ile bir β iyonu etrafındaki β iyonlarının toplam sayısı arasındaki farkı verir. Her α ve β iyonları için (IV-1) bağıntısından elde edilebilecek sayısal sonuçlar bize karışımda yer alan tüm alkali iyonlarının kısa mesafe düzeninin kesin bir ölçümünü verir. Örnek olarak Şekil (III-3) ve Şekil (III-4) den görüleceği gibi Na iyonunun zengin olduğu bölgenin dışında tüm Na iyonlarının yakınında K iyonlarının bir fazlalığı göze çarpmaktadır. OKY sonuçlarında bu etki konsantrasyonun $c=0,3$ e kadar olan bölgede görülmektedir. Aynı şekilde bu sonucu diğer iki karışım içinde aynı yaklaşıklıkta

FILEY T7

POPTRAN A

*** I.G. HAYOAR FURGAC B.I.N. ***

görebiliyoruz. Yukarıda belirttiğimiz gibi OKY iyonik çaplara çok duyarlı olduğundan özel olarak CsBr-RbBr karışımında Cs çapının Br çapına yaklaşık olarak eşit olduğundan bu karışımın bir ideal çözelti gibi davrandığı Şekil (III-10,11,12) de görülebilmektedir.

```

REAL MM,MY,BIN,MAX
COMMON V1,V2,D1,D2,D3,Z1,Z2,Z3,ALFA
DATA ABC/'0',',','.',/DEF/'*','^','/','P/3.14159265359/
37 READ(5,15)END=99) V1,V2,D1,D2,D3,Z1,Z2,Z3,I
15 FORMAT(5F8.4,3F5.2,2X,F4.0)
CALL ALF(T,ALFA)
WRITE(5,64)
WRITE(5,7) P,V1,V2,D1,D2,D3,Z1,Z2,Z3,ALFA,T
7 FORMAT(1X,5X,'P=',E12.7,5X,'V1=',E12.5,5X,'V2=',E12.5,/,/,5X,'D1=
1,E12.5,5X,'D2=',E12.5,5X,'D3=',E12.5,/,/,5X,'Z1=',E12.5,5X,'Z2=
2E12.5,5X,'Z3=',E12.5,/,/,5X,'ALFA=',E12.5,5X,'TEMPERATUR=',F6.0)
WRITE(5,95)
95 FORMAT(5X,72(' '))
DO 120 I=2,20
X=II-11+0.05
EPN=2.97*(1.-(D1+D3)**2-1.-(D1+D2)**2)**2
C WRITE(5,64)
C WRITE(5,95)X
64 FORMAT(5X,72(' '))
C96 FORMAT(15X,'KONSANTRASYON = ',F4.3)
C WRITE(5,64)
DOH=1.-(X*V2+(1.-X)*V1)
KNDOH=1./DOH
P6D=P/6.*DOH
X64=X*60%
X61=P6D*(X*D3+(1.-X)*D2+D1)
D1K=D1*D1
D2K=D2*D2
D3K=D3*D3
X62=P6D*(X*D3+(1.-X)*D2K+D1K)
D1KU=D1K*D1
D2KU=D2K*D2
D3KU=D3K*D3
X63=P6D*(X*D3KU+(1.-X)*D2K+D1K)
XE=1.-X*3
CALL GAK(VNDYUS,A,DOH,X)
GN=VNDYUS
B1=1.+GN*D1
B2=1.+GN*D2
B3=1.+GN*D3
GM=1.+B6D*3./XE*(X*D3KU+B2*(1.-X)+B2KU/B2+D1KU/B1)
PN=1./GM*DOH*(X*(13*D3/B3+(1.-X)*B2*D2/B2*(11*01/B2)
P1=(Z1-P/2.)/XE*PN*D1K)
P2=(Z2-P/2.)/XE*PN*D2K)
P3=(Z3-P/2.)/XE*PN*D3K)
BB=2.*GM/ALFA
A1=P1/(BB*D1)

```

FILE: T7 FORTRAN A *** I.Ü. HAYDAR FURGAÇ B.I.M. ***

```

C *****
C * BU PROGRAM SIVI METAL KARIŞIMLARININ YAPI FAKTÖRLERİNİ VE *
C * TERMODİNAMİK PARAMETRELERİNİ HESAPLIYOR : *
C *****
DOUBLE PRECISION P
DIMENSION AA(19),BB(19),CC(19),DD(19),EE(19),FF(19),MN(3),AB
C(3),DEF(3),MX(3)
CHARACTER ABC,DEF
REAL MN,MX,MIN,MAX
COMMON V1,V2,D1,D2,D3,Z1,Z2,Z3,ALFA
DATA ABC/'0','-','.','/',DEF/'*','I','T'/,P/3.14159265359/
37 READ(5,15,END=99) V1,V2,D1,D2,D3,Z1,Z2,Z3,T
15 FORMAT(5F8.4,3F5.2,2X,F4.0)
CALL ALF(T,ALFA)
WRITE(6,64)
WRITE(6,7) P,V1,V2,D1,D2,D3,Z1,Z2,Z3,ALFA,T
7 FORMAT(/,6X,'P=',E12.7,5X,'V1=',E12.5,5X,'V2=',E12.5,/,/,5X,'D1=
1,E12.5,5X,'D2=',E12.5,5X,'D3=',E12.5,/,/,5X,'Z1=',E12.5,5X,'Z2='
2E12.5,5X,'Z3=',E12.5,/,/,5X,'ALFA=',E12.5,5X,'TEMPERATUR=',F6.0)
WRITE(6,95)
95 FORMAT(5X,72('8'))
DO 120 I=2,20
X=(I-1)*0.05
EPM=2.97*(1.0/((D1+D3)**2=1.0/((D1+D2)**2)**2)
C WRITE(6,64)
C WRITE(6,96)X
64 FORMAT(5X,72('*'))
C96 FORMAT(18X,'KONSANTRASYON = ',F4.2)
C WRITE(6,64)
DOM=1.0/(X*V2+(1.0-X)*V1)
RNDOM=1.0/DOM
P6D=P/6.*DOM
XE4=P6D*2
XE1=P6D*(X*D3+(1.0-X)*D2+D1)
D1K=D1*D1
D2K=D2*D2
D3K=D3*D3
XE2=P6D*(X*D3K+(1.0-X)*D2K+D1K)
D1KU=D1K*D1
D2KU=D2K*D2
D3KU=D3K*D3
XE3=P6D*(X*D3KU+(1.0-X)*D2KU+D1KU)
XE=1.0-XE3
CALL GAM(VNOTUS,X,DOM,XE)
GM=VNOTUS
B1=1.0+GM*D1
B2=1.0+GM*D2
B3=1.0+GM*D3
OM=1.0+P6D*3.0/XE*(X*D3KU/B3+(1.0-X)*D2KU/B2+D1KU/B1)
PN=1.0/OM*DOM*(X*Z3*D3/B3+(1.0-X)*Z2*D2/B2+Z1*D1/B1)
P1=(Z1-P/2.0/XE*PN*D1K)
P2=(Z2-P/2.0/XE*PN*D2K)
P3=(Z3-P/2.0/XE*PN*D3K)
GG=2.0*GM/ALFA
A1=P1/(GG*B1)

```

FILE: T7 FORTRAN A *** I.Ü. HAYDAR FURGAÇ B.İ.M. ***

```

A2=P2/(GG*B2)
A3=P3/(GG*B3)
A3K=A3*A3
A1K=A1*A1
EA2=A3K+A1K
A2K=A2*A2
SA3=A3K-A2K
F1=GM**3/(2.*P*ALFA**2)*EA2*SA3
D=DOM*(X*D3K*A3/B3+(1.-X)*D2K*A2/B2+D1K*A1/B1)
GB=GM/ALFA
C1=2.*GB*D1*A1+P/6.*PN/XE*D1KU
C2=2.*GB*D2*A2+P/6.*PN/XE*D2KU
C3=2.*GB*D3*A3+P/6.*PN/XE*D3KU
EC2=C3+C1
SC3=C3-C2
F2=(GM/2.)**2/ALFA*D/(XE*GM)*(EA2*SC3+SA3*EC2)
B=GB*DOM*(X*D3*A3**2/B3+(1.-X)*D2*A2**2/B2+D1*A1**2/B1)
F3=ALFA/(4.*XE*OM)*EC2*SC3*(1.+B)
A=1.+B-P*GM*D**2/(2.*ALFA*XE*OM)
SCC1=-DOM*(F1-F2+F3)/A
F4=1./X
E2=D3K+D1K
SM3=D3-D2
F5=P6D*3.*E2/XE*SM3
E3=D3KU+D1KU
F6=P6D*3.*XE2*E3/XE**2*SM3
E1=D3+D1
SMD2=D3K-D2K
F7=P6D*3.*E1/XE*SMD2
F8=P6D*18.*XE2*E2/(XE*XE3)*SMD2
SCC2=F4+F5+F6+F7+F8
F9=18.*XE2*ALOG(XE)/XE3**2*E2*SMD2
FS1=3.*XE1/XE**2*E3*SMD2
FS2=9.*XE2**2/(XE**2*XE3)*E3*SMD2
FS3=18.*XE2**2/(XE*XE3**2)*E3*SMD2
FS4=18.*XE2**2*ALOG(XE)/XE3**3*E3*SMD2
SCC3=P6D*(F9+FS1+FS2-FS3-FS4)
SMD3=D3KU-D2KU
FS5=2./XE*SMD3
FS6=3.*XE2/XE**2*E1*SMD3
FS7=3.*XE1/XE**2*E2*SMD3
FS8=9.*XE2**2/(XE**2*XE3)*E2*SMD3
FS9=18.*XE2**2/(XE*XE3**2)*E2*SMD3
FSL=18.*XE2**2*ALOG(XE)/XE3**3*E2*SMD3
SCC4=P6D*(FS5+FS6+FS7+FS8-FS9-FSL)
FT1=XE4/XE**2*E3*SMD3
FT2=6.*XE1*XE2/XE**3*E3*SMD3
FT3=6.*XE2**3/(XE**3*XE3)*E3*SMD3
FT4=9.*XE2**3/(XE**2*XE3**2)*E3*SMD3
FT5=18.*XE2**3/(XE*XE3**3)*E3*SMD3
FT6=18.*XE2**3*ALOG(XE)/XE3**4*E3*SMD3
SCC5=P6D*(FT1+FT2+FT3-FT4+FT5+FT6)
PVD1=GM**3*(1.-P*PN*D/(XE**2*OM*GM))/(2.*P)
PVD2=ALFA*PN**2*(1.+B)/(4.*XE**3*OM)
PVD3=-6.*(XE4/XE**2+6.*XE1*XE2/XE**3)/P

```


FILE: T7 FORTRAN A *** 1.Ü. HAYDAR FURGAÇ B.İ.M. ***

```

PVD4=-6.*(6.*XE2**3/XE**3+3.*XE2**3/XE**2)/P
PVDT=(PVD1+PVD2)/A+PVC3+PVD4
PVDTHC=PVD3+PVD4
PVDTCH=(PVD1+PVD2)/A
SL1=D3+D1
PVL1=-(2./XE+3.*XE2*SL1/XE**2)
SL2=D3K+D1K
PVL2=-(3.*XE1/XE**2+9.*XE2**2/XE**2)*SL2
SL3=D3KU+D1KU
PVL3=-(XE4/XE**2+6.*XE1*XE2/XE**3+6.*XE2**3/XE**3)*SL3
SAL2=A3K+A1K
PVL4=GM**3*SAL2/(2.*P*ALFA)
SCL2=C3+C1
PVL5=-GM**2*D*(SCL2+PN*SAL2/(ALFA*XE))/(4.*XE*OM)
PVL6=ALFA*PN*(1.+B)*SCL2/(4.*XE**2*OM)
PVNL=PVL1+PVL2+PVL3+(PVL4+PVL5+PVL6)/A
C WRITE(6,45) PVD1,PVD2
C45 FORMAT(1H,10X,'PVD1=',E12.5,10X,'PVD2=',E12.5)
C WRITE(6,35) PN,OM,A,B,D,PVDTHC,PVDTCH,XE
C35 FORMAT(1H,10X,'PN=',E12.5,12X,'OM=',E12.5,/,1H,10X,'A=',E12.5,
C 1X,'B=',E12.5,12X,'D=',E12.5,/,1H,10X,'PVDTHC=',E12.5,8X,'PVDTCH=
C 2,E12.5,7X,'XE=',E12.5)
GEM=DOM*(A1K+A2K*(1.-X)+A3K*X)
S1=D2+D1
PV1=-(2./XE+3.*XE2*S1/XE**2)
S2=D2K+D1K
PV2=-(3.*XE1/XE**2+9.*XE2**2/XE**2)*S2
S3=D2KU+D1KU
PV3=-(XE4/XE**2+6.*XE1*XE2/XE**3+6.*XE2**3/XE**3)*S3
SA2=A2K+A1K
PV4=GM**3*SA2/(2.*P*ALFA)
SC2=C2+C1
PV5=-GM**2*D*(SC2+PN*SA2/(XE*ALFA))/(4.*XE*OM)
PV6=ALFA*PN*(1.+B)*SC2/(4.*XE**2*OM)
PVNT=PV1+PV2+PV3+(PV4+PV5+PV6)/A
PVS1=PVNT/PVDT
C WRITE(6,25) GEM,PVNT,PVNL,PVDT
C25 FORMAT(1H,10X,'GEM=',E12.5,11X,'PVNT=',E12.5,9X,'PVNL=',E12.5,/,
C 1H,10X,'PVDT=',E12.5)
PVS2=PVNL/PVDT
COMB=X*PVS2+(1.-X)*PVS1
C WRITE(6,26) COMB
C26 FORMAT(1H,10X,'COMB=',E12.5)
FP1=3.*XE2/XE**2*SMD3
FP2=3.*XE1/XE**2*SMD2
FP3=9.*XE2**2/XE**2*SMD2
FP4=XE4/XE**2*SMD3
FP5=6.*XE1*XE2/XE**3*SMD3
FP6=6.*XE2**3/XE**3*SMD3
SCC6=-PVS2*DOM*(FP1+FP2+FP3+FP4+FP5+FP6)
FB1=GM**3*SA3/(2.*P*ALFA)
FB2=(GM/2.)***2*D*SC3/(XE*OM)
FB3=(GM/(2.*XE))**2*PN*D/OM*SA3/ALFA
FB4=ALFA*PN/XE**2*(1.+B)/4.*SC3/OM
SCC7=-PVS2*DOM*(-FB1+FB2+FB3-FB4)/A

```

FILE: T7 FORTRAN A *** 1.0. HAYDAR FURGAÇ B.İ.M. ***

```

SCCT=SCC1+SCC2+SCC3+SCC4+SCC5+SCC6+SCC7
CPRST=-1./PVDT
SOMVL=1./CPRST*DOM*(PVS2-PVS1)**2
SOMCH=-1./(1.-X)*(SCC1+SCC7)
SOMEL=1./(X*(1.-X))-1./(1.-X)*(SCC2+SCC3+SCC4+SCC5+SCC6)
SOM=1./(X*(1.-X))-1./(1.-X)*SCCT
CPRKT=1.E-8*CPRST/(1.3832*T)
C WRITE(6,55) CPRKT,SOM,SOMCH,SOMEL,SOMVL
C55 FORMAT(1H,10X,'KT=',E12.5,10X,'SOM=',E12.5,10X,'SOMCH=',E12.5,/,
C 1H,10X,'SOMEL=',E12.5,7X,'SOMVL=',E12.5)
SELEXP=1./CPRST*DOM*(V2-V1)**2
SOMCH1=SOM-SOMVL
SOMCRT=SOMCH1+SELEXP
C WRITE(6,65) SELEXP,SOMCH1,SOMCRT
C65 FORMAT(1H,10X,'SLEXP=',E12.5,7X,'SMCH1=',E12.5,8X,'SMCRT=',E12.5
SCCC=(1.-X)*X/(1.-X)*SOMCRT)
SCCF=(1.-X)/SCCT
SC1=SCCF-SCCC
DLM=-DOM*(PVS2-PVS1)
DLEXP=-DOM*(V2-V1)
TET=DOM*CPRST
A1P=TET+SCCF*(DLM=1./(1.-X))**2-X/(1.-X)
AA(I-1)=A1P
A2P=TET+SCCF*(DLM+1./X)**2-(1.-X)/X
BB(I-1)=A2P
APP=TET+SCCF*(DLM-1./(1.-X))*(DLM+1./X)+1.
CC(I-1)=APP
A1CL=1.+(1.-X)*A1P+X*APP-1.
DD(I-1)=A1CL
A2CL=1.+X*A2P+(1.-X)*APP-1.
EE(I-1)=A2CL
ACLCL=(1.-X)**2*A1P+2.*X*(1.-X)*APP+X**2*A2P
FF(I-1)=ACLCL
C WRITE(6,8) A1P,A2P,APP,A1CL,A2CL,ACLCL,TET,SCCF,DLM,DLEXP
C 8 FORMAT(1H,10X,'A11=',E12.5,10X,'A22=',E12.5,10X,'A12=',E12.5,/,1H
C 1,10X,'A1CL=',E12.5,9X,'A2CL=',E12.5,9X,'ACLCL=',E12.5,/,1H,10X,
C 2'TET=',E12.5,10X,'SC=',E12.5,/,1H,10X,'DLM=',E12.5,10X,'DLE=',E
C 312.5)
C WRITE(6,95)
C WRITE(6,1336) X,EPM,SCCF,CPRKT,SCCC
C WRITE(6,95)
120 CONTINUE
C WRITE(6,95)
1336 FORMAT(/,8X,'C= ',F4.2,5X,'EPM=',E12.5,5X,'SC= ',E12.5,5X,'KT='
1,E12.5,/,8X,'SCCC=',E12.6)
GO TO 37
99 STOP
END
C
SUBROUTINE GAM(VNOTUS,X,DOM,XE)
COMMON V1,V2,D1,D2,D3,Z1,Z2,Z3,ALFA
DATA P/3.14159265359/
DM=(X*D3+(1.-X)*D2+D1)/2.
AL=SQRT(ALFA*2.*DOM)*DM
GO=-5.*(1.-SQRT(1.+2.*AL))/DM

```

FILE: T7 FORTRAN A *** I.Ü. HAYDAR FURGAÇ B.İ.M. ***

```

GM=GO
11 R1=1.+GM*D1
R2=1.+GM*D2
R3=1.+GM*D3
OM=1.+P/D*3./XE*(X*D3KU/R3+(1.-X)*D2KU/R2+D1KU/R1)
PN=1./OM*DOM*(X*Z3*D3/R3+(1.-X)*Z2*D2/R2+Z1*D1/R1)
T1=(Z1-P/2./XE*PN*D1K)**2/R1**2
T2=(Z2-P/2./XE*PN*D2K)**2/R2**2
T3=(Z3-P/2./XE*PN*D3K)**2/R3**2
G1=.5*SQRT(ALFA*DOM*(X*T3+(1.-X)*T2+T1))
IF(ABS(G1-GM).LT.GM*1.E-5) GO TO 12
GM=G1
GO TO 11
12 VNOTUS=G1
RETURN
END
SUBROUTINE ALF(T,ALFA)
DOUBLE PRECISION P,EL,KB,ALFA
P=3.14159265359
EL=4.80325 E-10
KB=1.38044 E-24
T8=4.*P*EL*EL
T9=KB*T
ALFA=ABS(T8/T9)
RETURN
END

```

P=0.3141593E+01

V1= 0.12092E+03

V2= 0.75596E+02

D1= 0.33500E+01

D2= 0.33200E+01

D3= 0.22500E+01

(Cs,Na)Br

Z1=-0.10000E+01

Z2= 0.10000E+01

Z3= 0.10000E+01

ALFA= 0.19573E+C4

TEMPERATUR= 1073.

#####

C= 0.05 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.53824E-01 KT= 0.48496E-10

C= 0.10 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.11622E+00 KT= 0.47758E-10

C= 0.15 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.18862E+00 KT= 0.46998E-10

C= 0.20 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.27232E+00 KT= 0.46217E-10

C= 0.25 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.36795E+00 KT= 0.45414E-10

C= 0.30 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.47463E+00 KT= 0.44588E-10

C= 0.35 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.58837E+00 KT= 0.43740E-10

C= 0.40 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.70027E+00 KT= 0.42869E-10

C= 0.45 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.79534E+00 KT= 0.41973E-10

C= 0.50 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.85404E+00 KT= 0.41054E-10

C= 0.55 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.85914E+00 KT= 0.40111E-10

C= 0.60 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.80583E+00 KT= 0.39143E-10

C= 0.65 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.70446E+00 KT= 0.38150E-10

C= 0.70 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.57634E+00 KT= 0.37133E-10

C= 0.75 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.44244E+00 KT= 0.36090E-10

C= 0.80 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.32023E+00 KT= 0.35023E-10

C= 0.85 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.21395E+00 KT= 0.33921E-10

C= 0.90 EPM= 0.26300E-03 SC= 0.12624E+00 KT= 0.32816E-10

(16) Bhatia, A.B. and Thornton, D.V., Phys.Rev., 51, 3004 (1970).

(17) Abramo, M.C., et.al., J.Chem. Phys., 68, 4 (1978).

(18) Blum, L. and Boys, J.S., J. Phys. Chem., 81, 1311, (1977).

(19) G.J., "Molten Salt Handbook", Academic Press, London (1967).

KAYNAKLAR

(20) Caccamo, C., Tirziani, F. and Tosi, M.P., J. Non-Crystalline Solids and Liquids, 24, 185 and 305 (1978).

(1) Bu konudaki çalışmalar için bak ; Tosi, M.P. and March N., "Coulomb Liquids", Plenum Press, London, (1984)

(2) Edwards, F.G., et. al. J.Phys., C8, 3483 (1975).

(3) Langbein, D., "Springer Tracts in Modern Physics." Vol.72, (1974).

(4) Debye, P. and Hückel, E., Zeits. Phys., 24, 185 and 305 (1923).

(5) Mayer, J.E., J.Chem. Phys., 18, 1426 (1950) .

(6) Waismann, A., and Lebowitz, J.L., J.Chem.Phys., 56 , 3036 and 3093 (1972).

(7) Baxter, R.J., J.Chem.Phys., 52 4559 (1970) .

(8) Blum, L., Mol.Phys., 30, 1529 (1975).

(9) Lüscher, E., Coufal, H., "Liquid and Amorphous Metals", printed in the Netherland (1980).

(10) Landau, L.D. and Lifshitz, E.M., "Statistical Physics", Pergamon Press, Oxford, (1970).

(11) Eyring, H., Henderson, D., "Statistical Mechanics and Dynamics", New York (1964).

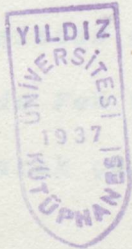
(12) Akdeniz, Z., Tesi di Diploma, Università Degli Studi di Trieste, (1982); Akdeniz, Z., Senatore, G. and Tosi, M.P., Phys.Chem. Lig., 10, 143-152 (1980).

(13) Egelstaff, P.A., "An Introduction to the Liquid State", Academic Press, London (1967).

(14) March, N.H., "The Liquid State, Theory of Condensed Matter", I.C.T.P. Trieste, I.A.E.A. Vienna (1968).

(15) Parinello, M. and Tosi, M.P., Riv.nuovo cim., 2, 6 (1979).

- (16) Bhatia, A.B. and Thornton, D.E., Phys.Rev., B2 ,3004 (1970).
- (17) Abramo, M.C., et.al., J.Chem. Phys., 68 , 6 (1978).
- (18) Blum, L. and Hoye, J.S., J.Phys.Chem., 81,1311, (1977).
- (19) Janz, G.J., "Molten Saltz Handbook," Academic Press, London (1967).
- (20) Caccamo, C. Pizzimenti, G. and Tosi, M.P., J.Nonmetals and Semiconductors, Vol.2, 199-202 (1975) ; Akdeniz, Z., "Partial Structure Factors in Molten Alkali Halide Mixtures", I.T.Ü.preprint'i Istanbul (1984).
- (21) Parinello, M., Senatore, G., Tosi, M.P., Philosophical Magazine B, Vol.41 595 (1980).



ÖZGEÇMİŞ

Seyfeddin KARAGÖZLÜ 1945 yılında İstanbul'da doğdu. İlkokulu Ziya Gökalp İlkokulunda, ortaokulu Yeşilköy Ortaokulunda, liseyi Bakırköy Lisesinde okudu. 1968 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünden mezun oldu. 1968-1972 yılları arasında aynı bölümün Atom ve Çekirdek Fiziği Kürsüsünde çalıştı. 1972-1974 yılları arasında askerlik görevini yaptıktan sonra, 1974-1976 yılları arasında İ.D.M.M.A'ne bağlı Vatan Mühendislik Yüksek Okulunda asistan olarak çalıştı. Daha sonra İ.D.M.M.A'ne asistan olarak girdi. 1984 yılından beri Yıldız Üniversitesinde Fen ve Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Öğretim Görevlisi olarak çalışmaktadır.



