

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAF METALİK NANOPARÇACIKLARIN
FAZ KARARLILIĞI
ONUR GÜNDOĞDU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
DANIŞMAN: Yrd. Doç. Dr. Gülsen TEZGÖR
EDİRNE-2009

**T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SAF METALİK NANOPARÇACIKLARIN
FAZ KARARLILIĞI**

ONUR GÜNDOĞDU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI**

DANIŞMAN: YRD. DOÇ. DR. GÜLSEN TEZGÖR

**2009
EDİRNE**

T.C.
TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SAF METALİK NANOPARÇACIKLARIN
FAZ KARARLILIĞI

ONUR GÜNDOĞDU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez 13/08/2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

.....
Prof. Dr.
Serap Dalgıç
Üye

.....
Yrd. Doç. Dr.
Gülşen Tezgör
Danışman

.....
Yrd. Doç. Dr.
Murat Türkyılmaz
Danışman

ÖZET**SAF METALİK NANOPARÇACIKLARIN
FAZ KARARLILIĞI**

Bu tez çalışmasında öncelikle saf homojen nano boyuttaki altın parçacıklarının erime sıcaklığının, parçacıkların büyüklüğüne göre değişimi hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Daha sonra altın nanoparçacıklarının erime sıcaklığının, grafit alt malzeme yüzeyi üzerindeki temas açısına bağlı olarak değişimi incelenmiştir. Bu hesaplamalarda altının yüzey ve altın-grafit arayüz gerilimlerinin etkisi göz önünde bulundurulmuştur. Altının sıvı ve katı faz kimyasal potansiyellerinin eşitlendiği bir model kullanılarak hesaplamalar yapılmıştır. Bu teorik modelin, yarıçapı 5nm'den büyük olan homojen altın parçacıkları için deneysel verilerle örtüştüğü, bu değerden küçük parçacıklar için ise deneysel verilerle uyum sağlamadığı görülmüştür.

ABSTRACT**PHASE STABILITY OF PURE METALLIC
NANOPARTICLES**

In this work, firstly, the effect of the particle size on the melting temperature of pure homogeneous gold nanoparticles was investigated. These calculations were compared with experimental data. Then, the effect of graphite substrates on the melting temperature of gold nanoparticles was shown. On these calculations, the effect of surface and interface tensions were taken into account and a model was used to equilibrate chemical potentials of solid and liquid phases of gold. Using this theoretical model, the experimental data for homogeneous gold particles whose radii were larger than 5nm could be reproduced; however, calculations were not consistent with the experimental data for particles whose radii were smaller than 5nm.

TEŐEKKÖR

Öncelikle tez konum olarak güncel bir çalışmanın seçilmesi için fikir veren Sayın Prof. Dr. Serap DALGIÇ'a, bu çalışmada danışmanlığımı üstlenen ve bana sayısız saatlerini ayıran hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Gülsen TEZGÖR'e ve değerli fikirlerini benimle paylaşan Sayın Doç. Dr. Seyfettin DALGIÇ'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her ihtiyacım olduğunda benden yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Ünal DÖMEKELİ, Arş. Gör. Sedat ŐENGÖL, Arş. Gör. Cem CANAN ve Arş. Gör. Mutlu OLAKOĞULLARI'na, ve bu çalışma sırasında bana gösterdikleri sabırdan ötürü canım aileme ve sevgili eşim Seval GÖBEL GÜNDOĞDU'ya sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SİMGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. TERMODİNAMİĞİN TEMEL KAVRAMLARI	3
2.1. Termodinamiğin Birinci Yasası	3
2.2. İç Enerji	3
2.3. Entalpi	5
2.4. Entropi	6
2.5. Termodinamiğin İkinci Yasası	9
2.6. Helmholtz Fonksiyonu Ve Gibbs Fonksiyonu	9
2.7. Termodinamik Potansiyeller	14
2.8. Kararlı Ve Kararsız Denge	15
2.9. Evre Geçişleri	19
2.10. Clausius-Clapeyron Denklemi	22
2.11. Kimyasal Potansiyel	23
2.12. Evre Dengeleri Ve Evre Kuralları	30
2.13. Buhar Basıncının Toplam Basınca Bağlılığı	39
2.14. Yüzey Gerilimi	41
2.15. Sıvı Damlasının Buhar Basıncı	46
3. NANOPARÇACIKLARIN TERMODİNAMİĞİ	49
3.1. Homojen Sistem	50

3.2. Heterojen Sistem	54
3.3. Saf Metalik Nanoparçacıkların İncelenmesinde Kullanılan Deneysel Metotlar	59
3.3.1. Sapsız Damla Metodu (Sessile Drop Method)	59
3.3.2. Levitasyon Metodu	60
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	62
4.1. Yüzey Geriliminin Sıcaklıkla Değişimi	62
4.2. Grafit yüzey üzerine yerleştirilen altın NP'nin büyüklüğüne bağlı erime sıcaklığının tayini	64
4.3. Altın NP'nin alt malzeme yüzeyi ile görünür temas açısının erime davranışına etkisi	67
4.4. Sonuç	68
KAYNAKLAR	70
ÖZGEÇMİŞ	73

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1.	C_1 ve C_2 'nin θ açısına göre değişimi.....	56
Tablo 4.1.	Yüzey gerilimi, molar hacim, yüzey katkısı ve $1/r$ 'nin sıcaklığa bağlı hesaplanan değerleri.....	66

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Aynı denge durumu çiftleri arasındaki tüm adyabatik süreçlerde aynı miktarda iş yapılır.....	3
Şekil 2.2. θ - V düzleminde gösterilen Carnot çevrimleri. a - f - d ve b - e - c eğrileri tersinir adyabatiktir.....	6
Şekil 2.3. Tersinir, isteksel bir çevrim süreci belli sayıda küçük Carnot çevrimlerine yaklaştırılabilir.....	7
Şekil 2.4. Saf bir maddenin <i>kararlı</i> denge durumlarını gösteren P - V - T yüzeyi.....	16
Şekil 2.5. Bir sıvıyla buharı arasında (a) ve (b)'de gösterilen iki farklı molar hacimdeki denge durumları, (c)'de P - v diyagramının bir bölümünde temsil edilmiştir...	19
Şekil 2.6. Şekil 2.4'teki a-b-c ve d-e-f süreçlerinde sıvı ve buharın özgül Gibbs fonksiyonları.....	22
Şekil 2.7. Sıcaklık sabitken, basınç, buhar basıncından daha büyük olursa, eşsıcaklık eğrilerinden tüm buharın sıvıya yoğunlaşacağı görülür.....	37
Şekil 2.8. Girintiyeye yerleştirilen ve ince bir buz katmanını eriten termometreyle birlikte üçlü nokta hücresi.....	38
Şekil 2.9. (a) Buhar basıncında buharıyla dengede olan sıvı, (b) farklı bir gazın varlığından dolayı daha yüksek basınçta buharıyla dengede olan sıvı.....	39
Şekil 2.10. İnce bir filmin çevresine uygulanan yüzey gerilim kuvvetleri.....	42
Şekil 2.11. Su için yüzey gerilimi σ , gizli ısı λ ve birim yüzeye düşen yüzey enerjisi U/A 'nın sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterimi.....	43
Şekil 2.12. Bir küresel damladaki yüzey gerilim kuvvetleri.....	46
Şekil 3.1 Homojen ve heterojen sistemlerde altın-katı alt malzeme yüzeylerinin şematik gösterimi ((a) homojen (hiç ıslanmayan), (b) heterojen (ıslanmayan) (c) heterojen (ıslanan)).....	50
Şekil 3.2. Bir katı nanoparçacığının şematik gösterimi.....	52
Şekil 3.3. C_1 ve C_2 'nin temas açısı θ 'ya bağlılığı.....	57
Şekil 3.4. Düzlemsel katı alt malzeme yüzeyi üzerindeki bir nanoparçacığın görünür maksimum yarıçapları ((a) $\theta > 90^\circ$, (b) $\theta < 90^\circ$).....	58

Şekil 3.5. Sapsız damla metodunda kullanılan sıvı metal örneğinin profili.....	59
Şekil 3.6. Sınırlandırılmış damla metodunda kullanılan sıvı metal örneğinin profili....	60
Şekil 3.7. Termo-fiziksel özelliklerin ölçümleri için kullanılan elektrostatik levitasyon metodunun şematik gösterimi.....	61
Şekil 4.1. Sıvı altın NPs yüzey geriliminin sıcaklığa bağlı değişimi.....	63
Şekil 4.2.Homojen altın NPsin büyüklüğüne bağlı olarak erime sıcaklığının değişimi.	67
Şekil 4.3. Altın NPs'lerin temas açısına bağlı olarak erime sıcaklığının değişimi.....	68

SİMGELER DİZİNİ

A	yüzey alanı
c	düzeltilme faktörü
C_p	ısı sığası
F	Helmholtz fonksiyonu
G	Gibbs fonksiyonu
H	entalpi
κ_j	kenar j'nin fazla Gibbs enerjisi
l	dönüşüm ısısı
λ	gizli ısı
L_j	kenar j'nin uzunluğu
μ	kimyasal potansiyel
n	mol sayısı
P	basınç
Q	ısı
θ	temas açısı
r	yarıçap
S	entropi
σ	yüzey gerilimi
T	sıcaklık
U	iç enerji
V	hacim
W	iş
x	mol kesri
ζ_j	köşe j'nin fazla Gibbs enerjisi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yüzey gerilimi, nanometre büyüklüğündeki metalik parçacıkların erime noktasının termodinamik değerlendirmesinde önemli rol oynar. Bir parçacığın yarıçapı küçüldüğünde, yüzey alanının hacme oranı artar ve erime sıcaklığı düşer. Saf metalik ve alaşım sistemleri için erime sıcaklığının parçacığın boyutuna bağlı olarak düştüğünü birçok araştırmacı göstermiştir [Sambles, 1971, Wronski, 1967, Coombes, 1972].

Nanoparçacıkların (NPs'in) erimesi katı alt malzeme yüzeyi üzerinde incelendiğinden, yüzey gerilimi kadar arayüz gerilimi de nanoparçacıkların erimesi üzerinde etkilidir. Küçük parçacıklarla çalışırken, özellikle makro parçacıklar için yüzey geriliminin uygulanabilirliği güvenilir değildir. Birçok araştırmacı küçük parçacıkların yüzey geriliminin farklı olabileceğini belirtmişlerdir [Tolman, 1949, Kirkwood ve Buff, 1949, Laaksonen ve McGraw, 1996].

Bir maddenin eğri yüzeyinin denge buhar basıncının düzlemsel yüzeye göre farklı olduğunu 1870 yılında Lord Kelvin teorik olarak gösterdi [Thomson W., 1870]. Bir parçacığın erime noktasının parçacığın büyüklüğüne bağlı olduğu önerisi de J.J. Thomson'un 1888 yılındaki çalışmasında yer almaktadır [Thomson J. J, 1888]. NPs'in faz kararlılığının incelenmesine yönelik bir başka teorik yaklaşım da 1909'da Pawlow tarafından geliştirilmiştir [Pawlow, 1909]. Thoma 1930 yılında, eğri bir yüzey ile düzlemsel bir yüzeyin denge buhar basıncını direk olarak karşılaştırarak Kelvin'in teorisinin lineer bir formunu $1\mu\text{m}$ 'den büyük parçacıklar için doğruladı [Thoma, 1930]. İlk olarak elektron kırınımı ile küçük parçacıkların erime sıcaklığındaki değişimler 1954 yılında Takagi tarafından gözlemlendi [Takagi, 1954]. Fakat Takagi bu çalışmada sadece ortalama parçacık büyüklüğünün yaklaşık değerini verebilmiştir. Aynı zamanda Takagi, bir grup metal parçacığının erime sıcaklığını, ısıtılmış parçacıkların elektron kırınımı ile hesaplamıştır. Takagi'nin bu metodu, şu anda birçok araştırmacı tarafından NPs erime sıcaklıklarını göstermek için standart bir teknik olarak kullanılmaktadır.

1959 yılında benzer bir teknikle Blackman ve Curzon, elektron mikroskobu kullanarak parçacık boyutlarını daha hassas bir şekilde belirleyebilmişlerdir [Blackman ve Curzon, 1959]. Daha sonraları birçok araştırmacı amorf alt malzeme yüzeyi üzerinde değişken büyüklükte küçük katı parçacıkların erime sıcaklığındaki düşüşü elektron kırınım teknikleri ile gözlemlemişlerdir [Gladkich, Nedermayer ve Spiegel, 1966, Wronski, 1967, Boiko, Pugachev ve Bratsykhin, 1969, Coombes, 1970]. Bu teknik, bir parçacığın erime sıcaklığını değil, bir parçacık grubunun ortalama erime sıcaklığını belirlemesi nedeniyle eleştiri konusu olmuştur. Pocza, Barna ve Barna, 1969 yılında tek parçacığın erimesini, elektron mikroskobunda seçilmiş alan kırınımı ve ısı çift (*thermocouple*) kullanarak inceleyebilen ilk araştırmacılar olmuşlardır [Pocza, Barna ve Barna, 1969]. Buffat ve Borel de bu metodu kullanarak altın NPs davranışını incelemişlerdir [Buffat ve Borel, 1976].

Sambles, Skinner ve Lisgarten 1970 yılında, parçacıkların buharlaşmasını elektron mikroskobu ile gözlemleyerek Kelvin teorisinin tam eksponansiyel formunu doğrulamayı başardılar [Sambles, Skinner ve Lisgarten, 1970]. Bu çalışmada Sambles, Skinner ve Lisgarten yarıçapı 50 nm'den küçük sıvı kurşun ve katı gümüş parçaları kullandılar. Daha sonra benzer bir teknikle sıvı ve katı altın parçacıklarını incelediler. Bu gözlemler Kelvin teorisinin bir başka doğrulaması olmakla kalmayıp, aynı zamanda yeni bir erime eğrisi elde edildi ve bu eğriye göre katı altın parçacıklarının buharlaşma hızında ani değişiklikler olduğu görüldü.

Altın NPs'in tungsten alt malzeme yüzeyi üzerinde erime sıcaklıkları, alan emisyon akımı görüntüsü ile Castro tarafından belirlenmiştir [Castro ve ark., 1990]. Diferansiyel termal analiz metodu Dick tarafından uygulanmıştır [Dick ve ark., 2002]. Bu çalışmalarda hassas sıcaklık veya büyüklük belirlemede sorunlar vardır. Son zamanlarda, *in situ* HREM tekniği kullanarak izole bir NP erime sıcaklığı Lee tarafından başarı ile incelenmiştir [Lee ve ark., 2006]. Bu teknik, saf metal ve alaşım NPs büyüklük ve erime sıcaklığı ilişkisini hassas olarak ölçme olanağını verir.

Bu tezde, Tanaka'nın [Tanaka ve ark., 2001] geliştirdiği teori, parçacık yüzeyi ve NP-alt malzeme yüzeyi arayüzünün kimyasal potansiyele etkisi grafit alt malzeme üzerindeki altın NP'leri için uygulanmıştır. Sonuç olarak yapılan hesaplamalar, literatürde bulunan çeşitli deneysel bilgilerle karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 2

TERMODİNAMİĞİN TEMEL KAVRAMLARI

Giriş bölümünden de anlaşıldığı gibi saf metalik NPs faz kararlılığı termodinamik büyüklükler ile ilişkilidir.

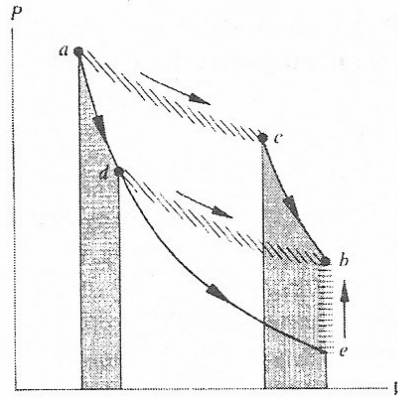
2.1. Termodinamiğin Birinci Yasası

Aynı kinetik ve potansiyel enerjili herhangi iki denge durumu arasındaki tüm adyabatik süreçler için toplam iş aynıdır.

2.2. İç Enerji

Bir adyabatik süreçteki W_{ad} toplam işi sürecin her basamağındaki $d'W_{ad}$ işlerinin toplamıdır:

$$W_{ad} = \int_a^b d'W_{ad} \quad (2.1)$$



Şekil 2.1. Aynı denge durumu çiftleri arasındaki tüm adyabatik süreçlerde aynı miktarda iş yapılır.

Her ne kadar genel olarak $d'W$ tam diferansiyel olmasa ve farklı yollar için W işi farklı değerlere sahip olsa da, $d'W_{ad}$ diferansiyeli aynı kinetik ve potansiyel enerjili verilen durum çiftleri arasındaki tüm adyabatik yollar için işin aynı olması anlamında tamdır. Şu halde sistemin öyle bir özelliği tanımlanabilir ki a ve b durumlarında bunun değerleri arasındaki fark sistemin a'dan b'ye gidişindeki adyabatik yolların herhangi birinde yapılan toplam işe eşit olur. U ile gösterilen bu özeliğe sistemin *iç enerjisi* denir.

İç enerjinin değeri sistemin durumuna bağlıdır ve bu nedenle dU tam diferansiyeldir. Alışılmış olan, dU 'yu sistem tarafından yapılan $d'W_{ad}$ adyabatik işinin negatifi, yani sistem üzerinde yapılan iş olarak tanımlamaktır. Böylece

$$dU = -d'W_{ad} \quad (2.2)$$

olur.

Sonlu miktarda farklı olan iki durum için

$$\int_{U_a}^{U_b} dU = U_b - U_a = -\int_a^b d'W_{ad} = -W_{ad} \quad (2.3)$$

ya da

$$U_a - U_b = W_{ad} \quad (2.4)$$

olur. Yani, aynı kinetik ve potansiyel enerjili iki a ve b durumu arasındaki adyabatik bir süreçte sistem tarafından yapılan W_{ad} toplam işi, sistemin iç enerjisinin ($U_a - U_b$) azalma miktarına eşittir. Bir pistonu karşı genişleyen bir gaz kinetik ve potansiyel enerjileri hiç değişmese bile adyabatik bir süreçte iş yapar; yapılan işin bedeli gazın iç enerji değişimidir.

İç enerjinin birimi MKS birim sisteminde 1 joule (1J)'dür.

2.3. Entalpi

Katı-sıvı, sıvı-buhar ya da katı-buhar bölgelerinin birindeki eşsıcaklıklı sürecin bir bölümü düşünölsün ve süreç m kütleli bir katının sıvıya, sıvının buhara ya da katının buhara dönüştüğü yönde sürsün. O zaman sistem ısı alır ve *dönüşüm ısısı l*, sistemin soğurduğu ısının evre değişimine katılan mol sayısına oranı molar değişim enerjisi olarak tanımlanır. Değişim enerjisinin birimi 1 J k^{-1} ya da 1 J kilomol^{-1} 'dir.

Evre değişimiyle hacim değişimi arasında ilişki vardır, bu durumda bir evre değişikliğinde, sistem üzerinde ya da sistem tarafından iş yapılır. Değişim sabit sıcaklıkta oluyorsa, basınç da sabit olduğundan sistem tarafından yapılan özgül iş

$$w = P(v_2 - v_1) \quad (2.5)$$

şeklindedir. Burada v_2 ve v_1 sistemin son ve ilk özgül hacimleridir. Bu durumda birinci yasaya göre özgül iç enerjideki değişim

$$u_2 - u_1 = l - P(v_2 - v_1) \quad (2.6)$$

olur. Bu denklem

$$l = (u_2 + Pv_2) - (u_1 + Pv_1) \quad (2.7)$$

şeklinde yazılabilir.

$u + Pv$ toplamı termodinamikte sık karşılaşılan niceliklerdendir. u , P ve v niceliklerinin hepsi sistemin özellikleri olduğundan bu toplam da sistemin bir özeliğidir ve özgül *entalpi* olarak tanımlanıp h ile gösterilir:

$$h = u + Pv \quad (2.8)$$

h 'nin birimi kilogram başına bir joule ya da kilomol başına bir joule'dür.

Böylece

$$l = h_2 - h_1 \quad (2.9)$$

olur. Bir evre değişimindeki dönüşüm ısısı, sistemin iki evredeki entalpileri arasındaki farka eşittir. Tersinir eşbasıncılı bir süreçteki ısı akışı entalpideki değişmeye eşittir.

2.4. Entropi

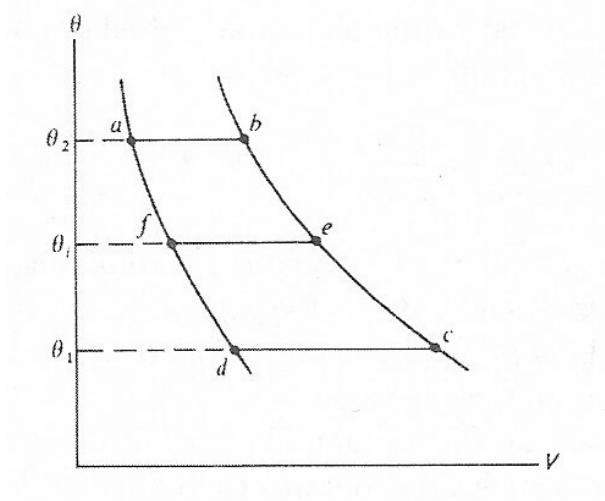
Sıcaklıkların T_1 ve T_2 , sisteme giren ve sistemden çıkan ısıların Q_1 ve Q_2 olduğu bir Carnot çevriminde

$$\frac{T_2}{T_1} = -\frac{Q_2}{Q_1} \quad (2.10)$$

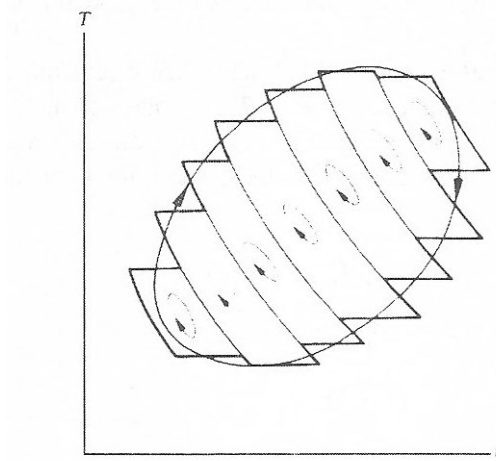
ya da

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.11)$$

yazılabilir.



Şekil 2.2. θ - V düzleminde gösterilen Carnot çevrimleri. a - f - d ve b - e - c eğrileri tersinir adyabatiktir.



Şekil 2.3. Tersinir, isteksel bir çevrim süreci belli sayıda küçük Carnot çevrimlerine yaklaştırılabilir.

Şekil 2.3.'te kapalı bir eğri ile gösterilen isteksel bir tersinir devirsel süreci düşünülün. Böyle bir sürecin net sonucuna, aynı yönde giden çok sayıda küçük Carnot çevrimlerini sürdürerek, istenen incelikte yaklaşılabılır. Çevrimin üst üste çakışan adyabatik bölümleri zıt doğrultularda giderler ve birbirlerini yok edeceklerdir. Geride kalan sonuç kalın zikzaklı çizgilerdir. Çevrimler küçüldükçe adyabatik bölümler birbirlerini daha çok yok ederler ve geride eşsıcaklıklı bölümler kalır.

Eğer küçük çevrimlerden birisi T_2 ve T_1 sıcaklıkları arasında sürdürülmüşse ve bunlardaki ısı akışları ΔQ_2 ve ΔQ_1 ise, bu çevrim için

$$\frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} = 0 \quad (2.12)$$

olur ve tüm çevrimler için böyle terimleri toplayarak

$$\sum \frac{\Delta Q_r}{T} = 0 \quad (2.13)$$

elde edilir. Buradaki “r” alt indisi yukarıdaki sonucun tersinir süreçler için bulunduğunu hatırlatmak içindir.

Çevrimler daraltılarak limite gidilirse, zikzaklı süreçler başlangıçtaki devirsel sürece gitgide daha çok yaklaşır. O zaman toplam işareti yerine bir integral işareti konabilir ve başlangıçtaki süreç için

$$\oint \frac{d'Q_r}{T} = 0 \quad (2.14)$$

yazılabilir. Bu sisteme herhangi bir noktada giren $d'Q_r$ ısı akışı sistemin bu noktadaki T sıcaklığına bölünür ve bu oranlar tüm süreç için toplanırsa, toplamın sıfır olacağı anlamına gelir. Çevrimin bazı noktalarında $d'Q_r$ pozitif, bazı noktalarında negatiftir. T sıcaklığı daima pozitiftir. İntegralde negatif katkılar tam olarak pozitif katkıları götürür.

dV ya da dU gibi tam diferansiyellerin kapalı bir yol boyunca integralleri sıfır olduğundan, denklem 2.14'ten, $d'Q_r$ tam diferansiyel olmasa bile $d'Q_r/T$ oranının tam diferansiyel olduğunu görürüz. Buna göre bir sistemin bir S özeliği tanımlanabilir, bunun değeri yalnızca sistemin durumuna bağlıdır ve dS diferansiyeli

$$dS \equiv \frac{d'Q_r}{T} \quad (2.15)$$

şeklindedir. Böylece devirsel bir süreçte

$$\oint dS = 0 \quad (2.16)$$

olur.

Tam diferansiyelin bir diğer özeliği, onun sistemin iki denge durumu arasındaki integralinin, durumlar arasındaki tüm yollar için aynı olmasıdır. a ve b durumları arasındaki bir yol için

$$\int_a^b dS = S_b - S_a \quad (2.17)$$

olur.

S özeliğine sistemin *entropisi* denir. Entropinin MKS'deki birimi Kelvin başına 1 Joule'dür.

2.5. Termodinamiğin İkinci Yasası

Yalıtılmış bir sistemde entropinin azalacağı süreçler olmaz; ya da yalıtılmış bir sistemde olan her süreçte sistemin entropisi ya artar ya da sabit kalır.

2.6. Helmholtz Fonksiyonu Ve Gibbs Fonksiyonu

Bir sistemin iç enerji ve entropisine ek olarak, bunların ve durum değişkenlerinin birleşimi olan başka nicelikler tanımlanabilir. Bu niceliklerin bir örneği, daha önce bir PVT sistem için

$$H = U + PV \quad (2.18)$$

ile tanımlanan entalpi H 'dir. Bu bölümde iki diğer önemli nicelik olan Helmholtz fonksiyonu (F) ve Gibbs fonksiyonu (G) tanımlanacaktır.

Birinci yasaya göre, bir sistem iki denge durumu arasında tersinir olan ya da olmayan herhangi bir süreç gerçekleştirirse, süreçteki W işi,

$$W = (U_1 - U_2) + Q \quad (2.19)$$

şeklindedir ve bunun bir bölümü iç enerjisi $(U_1 - U_2)$ kadar azalan sistemden, diğer bölümü de sistemin temasta bulunduğu ve dışarıya Q kadar ısı akışı olan depo tarafından sağlanmıştır.

Bir sisteme aynı T sıcaklığında iki denge durumu arasında bir süreç gerçekleştirilirse ve özel olarak aynı T sıcaklığındaki tek bir depodan sisteme ısı akışı olursa, sistemden alınabilecek maksimum işin ifadesi şöyle türetilir:

Entropinin artışı ilkesine göre, sistemin entropisindeki $(S_2 - S_1)$ artışı ile deponun entropisindeki ΔS_R artışının toplamı sifıra eşit ya da sıfırdan büyüktür:

$$(S_2 - S_1) + \Delta S_R \geq 0 \quad (2.20)$$

Deponun entropisindeki değişme şöyledir:

$$S_R = -\frac{Q}{T} \quad (2.21)$$

Böylece

$$(S_2 - S_1) - \frac{Q}{T} \geq 0 \quad (2.22)$$

ve

$$T(S_2 - S_1) \geq Q \quad (2.23)$$

olur. Buna göre ilk yasadın

$$W_T \leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) \quad (2.24)$$

elde edilir.

Sistemin Helmholtz fonkiyonu F diye adlandırılan özeliği

$$F \equiv U - TS \quad (2.25)$$

denklemini ile tanımlansın. O zaman, aynı sıcaklıktaki iki denge durumu için

$$F_1 - F_2 = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) \quad (2.26)$$

olur ve denklem 2.24'ten

$$W_T \leq (F_1 - F_2) \quad (2.27)$$

elde edilir. Bu, bir sistem aynı sıcaklıktaki iki denge durumu arasında herhangi bir süreç gerçekleştirirken ve sisteme aynı sıcaklıktaki tek bir depodan ısı akışı olurken yapılan işe, sistemin Helmholtz fonksiyonundaki azalmanın bir üst sınır getirmesidir. Eğer süreç tersinir ise, sistem artı deponun toplam entropisi sabittir ve $T(S_2 - S_1) = Q$ 'dan

$$W_T = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) = (F_1 - F_2) \quad (2.28)$$

olur. Bu durumda denklem 2.27'deki eşitlik hali gerçekleşir ve iş maksimum olur.

Eğer süreç tersinmezse, iş maksimumdan az olur.

2.24 denklemi oldukça geneldir ve herhangi doğada bir sisteme uygulanabilir. Süreç bir durum değişimi, bir evre değişimi ya da bir kimyasal tepkime olabilir. Sonsuz küçük süreçteki bir iş için YdX ile temsil edilen bir ek terim varsayalım. Herhangi bir sonlu süreçteki toplam iş PdV işi ile YdX işinin toplamıdır. İlk iş W' ile, son iş de A ile gösterildiğinde, herhangi bir süreçteki toplam iş $W'+A$ 'dır ve denklem 2.27

$$W_T' + A_T \leq (F_1 - F_2) \quad (2.29)$$

biçimini alır.

Sabit hacimdeki bir süreçte PdV işi $W' = 0$ olur ve böyle bir süreçte

$$A_{T,V} \leq (F_1 - F_2) \quad (2.30)$$

şeklindedir. Buna göre sabit sıcaklık ve hacimli bir süreçte Helmholtz fonksiyonundaki azalma, PdV türünden olmayan iş için bir üst sınır verir. Eğer süreç tersinirse bu iş Helmholtz fonksiyonundaki azalmaya eşittir. Eğer V ve X 'in ikisi de sabitse, $A = 0$ olur ve

$$0 \leq (F_1 - F_2) \quad (2.31)$$

ya da

$$F_2 \leq F_1 \quad (2.32)$$

bulunur. Bu, $A = 0$ ve T sabit olan sabit hacimli bir süreçte, Helmholtz fonksiyonunun ya azalacağı ya da sabit kalacağı anlamına gelir. Tersine, böyle bir süreç yalnızca $F_2 \leq F_1$ ise olasıdır.

Bundan sonra dış basınç P 'nin sabit kaldığı bir süreç düşünölsün. Böyle bir süreçteki W ' işi $P(V_2 - V_1)$ 'dir ve denklem 2.29'dan

$$A_{T,P} \leq (F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2) \quad (2.33)$$

$$A_{T,V} \leq (F_1 - F_2) - (S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2) \quad (2.34)$$

elde edilir.

Gibbs fonksiyonu denen G fonksiyonu

$$G \equiv F + PV = H - TS = U - TS + PV \quad (2.35)$$

olsun. Böylece aynı T sıcaklığında ve aynı P basıncında iki durum için

$$G_1 - G_2 = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2) \quad (2.36)$$

ve

$$A_{T,P} \leq (G_1 - G_2) \quad (2.37)$$

olur.

Bir süreçte X değişkeni sabitse ya da tek iş PdV işiyse, o zaman $A = 0$ ve

$$G_2 \leq G_1 \quad (2.38)$$

olur.

Bu böyle bir süreçte Gibbs fonksiyonunun ya sabit kalacağı ya da azalacağı anlamına gelir. Diğer bir deyişle böyle bir süreç sadece G_2 , G_1 'e eşit ya da ondan küçükse olasıdır.

c_p 'nin ısı sığası olduğu, entropi ve entalpinin

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_p}{T} dT - R \ln \frac{P}{P_0} + s_0 \quad (2.39)$$

$$h = \int_{T_0}^T c_p dT + h_0 \quad (2.40)$$

denklemlerinden yararlanılarak, ideal bir gazın özgül Gibbs fonksiyonu $g = u - Ts + Pv = h - Ts$

$$g = \int_{T_0}^T c_p dT - T \int_{T_0}^T c_p \frac{dT}{T} + RT \ln \frac{P_0}{P} + h_0 - s_0 T \quad (2.41)$$

olarak bulunur. Eğer c_p sabit alınabilirse,

$$g = c_p(T - T_0) - T c_p \ln \frac{T}{T_0} + RT \ln \frac{P_0}{P} - s_0(T - T_0) + g_0 \quad (2.42)$$

olarak bulunur ve bu daha kapalı biçimde

$$g = RT(\ln P + \phi) \quad (2.43)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$RT\phi = c_p(T - T_0) - c_p T \ln \frac{T}{T_0} - RT \ln \frac{P}{P_0} - s_0(T - T_0) + g_0 \quad (2.44)$$

şeklindedir.

Buradan şu görülür: s , u , ve h , isteksel sabitler s_0 , u_0 ve h_0 kadar belirsiz olduğunda, Gibbs fonksiyonu sıcaklığın doğrusal fonksiyonu $h_0 - s_0 T$ kadar belirsiz olur.

İdeal bir gaz için, T ve v 'yi bağımsız değişkenler olarak seçtiğimizde özgül Helmholtz fonksiyonu $f = u - Ts$

$$f = c_v(T - T_0) - c_v T \ln \frac{T}{T_0} - RT \ln \frac{v}{v_0} - s_0(T - T_0) + f_0 \quad (2.45)$$

denkleme eşit olur.

2.7. Termodinamik Potansiyeller

Kapalı bir sistemde komşu iki denge durumu arasında Helmholtz ve Gibbs fonksiyonlarının değerlerinin farkları

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (2.46)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + PdV + VdP \quad (2.47)$$

şeklindedir.

$$dU = TdS - PdV \quad (2.48)$$

olduğundan, 2.46 ve 2.47 denklemlerinde dU 'yu eleyerek

$$dF = -SdT - PdV \quad (2.49)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (2.50)$$

elde ederiz. Ayrıca entalpinin tanımından

$$dH = TdS + VdP \quad (2.51)$$

bulunur. Son dört denklemin sağ taraflarındaki diferansiyellerin katsayıları sol taraftaki değişkenin parçalı türevleriyle özdeşleştirilebilir. Örneğin U , S ve V 'nin fonksiyonu olarak düşünülerek

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (2.52)$$

elde edilir. Bu, denklem 2.48 ile karşılaştırılırsa, $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T$ ve $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P$ olduğu görülür. Benzeri ifadeler dF , dG ve dH için e türetilir:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad (2.53)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -P \quad (2.54)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (2.55)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S = V \quad (2.56)$$

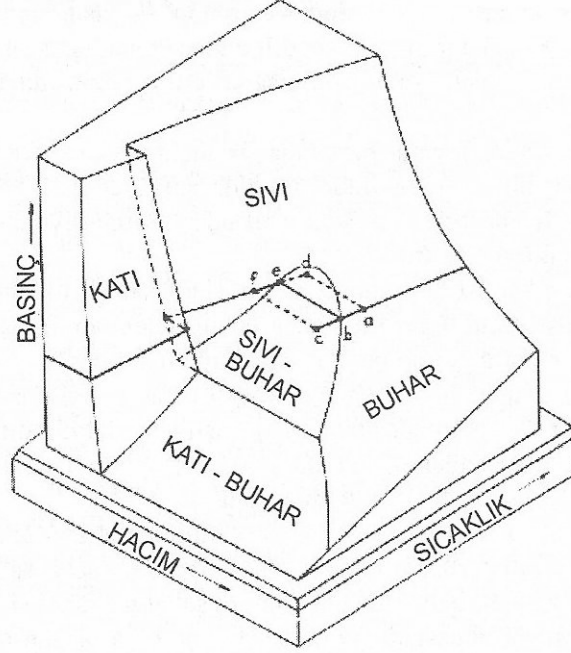
P , V , T ve S özellikleri, U , F , G ve H 'nin parçalı türevleri cinsinden ifade edilebildiği için, bu nicelikler *termodinamik potansiyeller* olarak betimlenebilir.

2.8. Kararlı Ve Kararsız Denge

Bu bölüme kadar, bir sistemin “denge durumunun” baştan *kararlı* denge olduğunu varsayıldı. Bazı hallerde sistem, uzunca bir süre *yarı kararlı* denge durumunda kalır ve sonunda kendiliğinden kararlı dengeye erişir. Aşağıda önce bir durumun kararlı denge olması için gerekli koşul tartışılacaktır.

Maddenin özelliklerine ilişkin önceki tanımlar yalnızca kararlı denge durumlarına sınırlanmıştı; bu tanımlara göre yarı kararlı bir sistem için entropi, Gibbs fonksiyonu, vb.’den söz etmek anlamsızdır. Buna karşılık, madde uzunca bir süre yarı

kararlı durumda kalabildiğinden, basınç ve sıcaklık gibi doğrudan ölçülebilen özellikleri, tamamen kararlı durumda olan sistemlerde olduğu gibi belirlenebilir. Basitçe, entropi, Gibbs fonksiyonu, vb.'nin, doğrudan ölçülebilen özelliklere, kararlı denge durumundaki gibi bağlı olduğu varsayılabilir. Varsayım, ondan çıkarılan sonuçların doğruluğuyla doğrulanacaktır.



Şekil 2.4. Saf bir maddenin *kararlı* denge durumlarını gösteren $P-V-T$ yüzeyi.

Şekil 2.4, saf bir maddenin *kararlı* denge durumlarını gösteren $P-V-T$ yüzeyinin şematik diyagramıdır. Maddenin başlangıçta a noktasındaki buhar evresinde olduğu düşünülün ve sıcaklık, sabit basınçta azaltılsın. Toz ya da iyonlar gibi yoğunlaşma çekirdeklerinin yokluğunda, sıcaklık b noktasındaki epeyce altında bir değere indirilebilir, burada eşbasınç çizgisi, sıvı evreyi görmeden yoğunlaşma eğrisini keser. Böylece, buharın durumu $P-V-T$ yüzeyinin *üzerindeki* c noktası olur. Eğer yoğunlaştırıcı çekirdekleri yoksa, sistem bu durumda uzunca bir süre kalır ve bu yarı kararlı bir durumdur. Sistem bu durumda mekanik ve ısıl dengededir, fakat tam termodinamik dengede değildir. Eğer bir yoğunlaşma çekirdeği konulursa ve sıcaklıkla basınç sabit kalırsa, buhar kendiliğinden f noktasındaki sıvı evreye geçer. c noktasındaki buhar için *aşırı soğumuş* (süper soğumuş) denir.

Aşırı soğumuş bir buhar, doymuş bir buharın adyabatik genişmesiyle elde edilebilir. Böyle bir süreçte hacim artar ve hem sıcaklık hem basınç azalır. Eğer yoğunlaşma çekirdekleri yoksa, yine buharın durumu denge yüzeyinin üzerinde bir noktadadır.

Bir *sıvının* sıcaklığı, katıyla kararlı dengede olduğu sıcaklığın altına indirilebilir ve sıvı yine aşırı soğutulmuş olarak betimlenir. Böylece, eğer bir kaptaki eritilmiş bir metal yavaş yavaş soğutulursa, normal donma sıcaklığının altında da sıvı olarak kalabilir. Bunun tersi olmaz, katının sıcaklığı artarsa, normal ergime noktasında hemen erimeye başlar.

Eğer madde, başlangıçta Şekil 2.4'teki f noktasında sıvı evresinde ise ve sıcaklık sabit basınçta arttırılırsa, e noktasına erişildiğinde buhar evresi oluşmayabilir ve sıvı d ile gösterilen duruma gelebilir, bu nokta denge yüzeyinin *altındadır*. Bu da yarı kararlı bir durumdur ve sıvının aşırı ısınmış (süper ısınmış) olduğu söylenir. Küçük bir dış etki kendiliğinden buharlaşma sürecini harekete geçirir ve sıcaklıkla basınç sabit tutulursa sistem a noktasındaki buhar durumuna dönüşür.

Bir sistemin olası iki durumundan hangisinin kararlı olduğunu belirleyen özel koşullar düşünülün. Eğer bir sistem çevresinden tam olarak yalıtılmışsa, sistemi bu durumdan diğerine geçiren kendiliğinden bir süreç, yalnızca sistemin entropisinin artması halinde gerçekleşebilir, bu, ikinci durumun entropisi $(S_U)_2$ 'nin birinci durumun entropisi $(S_U)_1$ 'den daha büyük olması demektir. Bu nedenle, kararlı dengenin son durumu, entropinin daha büyük olduğu durumdur, yani $(S_U)_2 > (S_U)_1$ olduğu zamandır.

Buna karşılık, çoğu zaman tam olarak yalıtılmamış bir sistemin iki durumu karşılaştırmak istenir. İlk önce sistemin hacminin sabit kaldığı ve buna göre bir süreçte yapılan işin sıfır olduğu düşünülün, fakat sistem T sıcaklığındaki ısı deposuyla temastadır ve bu sıcaklıkta olan iki durumu karşılaştırmak istensin. $F_2 \leq F_1$ olduğuna göre, bu koşullar altında, bir durumdan diğerine kendiliğinden bir süreç yalnızca, sistemin Helmholtz fonksiyonu azaldığında gerçekleşebilir. Kararlı dengenin son durumu, Helmholtz fonksiyonunun daha küçük olduğu durumdur, bu da $(F_{T,V})_2 < (F_{T,V})_1$ olması demektir.

Son olarak, sistemin hacminin sabit kalması sınırlaması kaldırılınsın, fakat sistemin sabit bir P dış basıncının etkisinde olduğunu varsayılınsın. Sistem T

sıcaklığındaki bir ısı deposuyla temastadır ve bir sürecin ilk ve son durumlarında basıncı P' 'dir. $G_2 \leq G_1$ olduğuna göre, bu koşullar altında, bir durumdan diğerine kendiliğinden bir süreç yalnızca, sistemin Gibbs fonksiyonu azaldığında gerçekleşebilir. Kararlı denge durumu, Gibbs fonksiyonunun daha küçük olduğu durumdur ve bu $(G_{T,P})_2 < (G_{T,P})_1$ olması demektir.

Önceki sonuçların özeti şudur: Eğer tam olarak yalıtılmış bir sistem birden çok kararlı denge durumunda bulunabilirse, entropi S , bu durumların hepsinde aynı olmalıdır. Eğer sabit hacimde ve bir tek ısı deposuyla temasta olan bir sistem birden çok kararlı denge durumunda bulunabilirse, bu durumlarda Helmholtz fonksiyonu F hep aynı olmalıdır; eğer bir sistem tek bir ısı deposuyla temastayken ve çevresi sabit basınçta iken birden çok kararlı denge durumunda bulunabilirse, Gibbs fonksiyonu G böyle durumların tümünde aynı olmalıdır.

Önceki tartışmalar, başlangıç durumu *yarı kararlı* durumlar olan sistemlerle ilgiliydi. Aslında entropi, Helmholtz fonksiyonu v.b. nicelikler yalnızca *kararlı* denge durumları için tanımlanabilir, oysa bu bölüme kadar bu niceliklere değerler atamanın olanaklı olduğu varsayıldı. Kararlı bir durumda, tanım gereği, sistemin özellikleri zaman içerisinde değişmez, onun için kararlı dengedeki bir başlangıç durumundan *kendiliğinden* bir süreç başlamayacağı açıktır. Böyle bir süreç, ancak sistem üzerindeki *koşullardan* bazıları kaldırılırsa gerçekleşir. Örneğin, bir adyabatik duvarla ayrılmış farklı sıcaklıktaki iki parçadan oluşan, katı adyabatik duvarlı bir kap içerisindeki bir sistem düşünölsün. Her parça bir kararlı denge durumuna erişecektir, fakat bunlar farklı sıcaklıkta olacaktır. Parçaları ayıran adyabatik duvar, sıcaklıkların eşitlenmesini engelleyen bir sınırlama oluşturur.

İkinci bir örnek olarak, içinden bir bölmeyle bölünmüş ve T sıcaklığındaki bir depoyla temas halinde olan bir sistemi göz önüne alınsın. Sistemin her bölmesi bir gaz bulundurmaktadır, fakat bölmenin karşıt taraflarında basınçlar farklıdır. Gazlar bir denge durumundadır ve bölme basınçların eşitlenmesini engelleyen bir sınırlamadır.

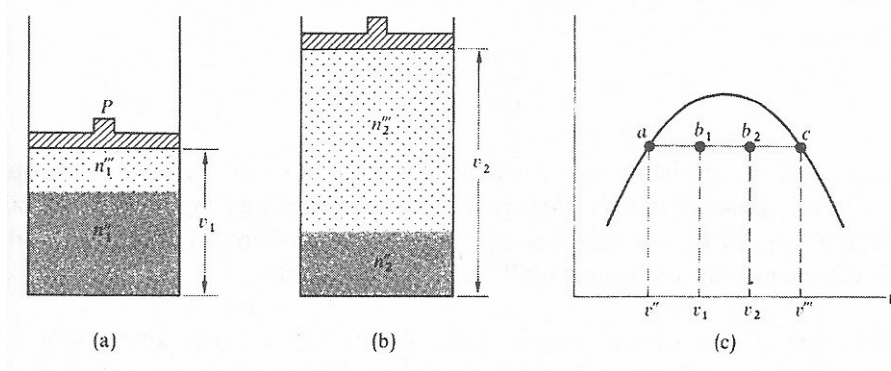
Üçüncü örnek olarak, bir önceki halde iki bölmede ikisi de aynı basınçta *farklı* gazlar bulunduğu düşünölsün. Eğer bölme kaldırılırsa, gazlar türdeş bir karışım oluşuncaya kadar birbirleri içine sızacaktır; bölme bu olayı engeller.

Eğer birinci örnekteki adyabatik duvar kaldırılırsa ya da diğer iki örnekteki bölme kaldırılırsa, sistem yeni bir denge durumuna erişinceye kadar gelişecek olan bir

süreç kendiliğinden başlayacaktır. Süreç *boyunca*, sıcaklık, basınç ya da gaz karışımının bileşimi düzgün olmayacaktır, sistem denge dışı bir durumdadır. Bu durumlarda Helmholtz fonksiyonu, vb. kavramlar tanımsızdır ve bunlara belirli bir sayısal değer atanamaz. Buna karşılık, sınırlama kaldırılmadan *önceki* başlangıç denge durumu ile, sınırlama kaldırıldıktan *sonraki* son denge durumu karşılaştırılırsa, altbölümün başında türetilen tüm sonuçları uygulanabilir. Böylece, sistemin tamamen yalıtılmış olduğu ilk örnekte, son entropi başlangıçtaki entropiden büyüktür. İkinci örnekte, sistemin hacmi sabit tutuluyorsa, Helmholtz fonksiyonunun son değeri ilk değerinden küçüktür. Üçüncü örnekte, basınç sabit tutuluyorsa, Gibbs fonksiyonunun son değeri ilk değerinden küçüktür.

2.9. Evre Geçişleri

Bir maddenin sıvı ve buhar evrelerinin P basıncı ve T sıcaklığında dengede bir sistem olduğu düşünölsün. Şekil 2.5(a)'da sistemin toplam özgül hacmi v_1 'dir. Sıvı evresindeki mol sayısı n_1'' ve buhar evresindeki mol sayısı n_1''' 'dür. Sistemin durumu, şekil 2.5(c)'de b_1 noktasına karşılık gelir. 2.5(b)'de sistemin toplam hacmi v_2 'dir, sıvı ve katı evrelerde mol sayıları ise sırasıyla n_2'' ve n_2''' 'dür. Sistemin durumu, Şekil 2.5(c)'deki b_2 noktasına karşılık gelir.



Şekil 2.5. Bir sıvıyla buharı arasında (a) ve (b)'de gösterilen iki farklı molar hacimdeki denge durumları, (c)'de P - v diyagramının bir bölümünde temsil edilmiştir.

Sistemin sırasıyla Şekil 2.5(a) ve 2.5(b)'de gösterilen sıvı ve buhar bölümlerinin durumları, Şekil 2.5(c)'deki a ve c noktalarıyla temsil edilmiştir ve bu durumlar yalnızca, sıvı ve buharın bağıl mol sayılarıyla ayırt edilir. Eğer g'' ve g''' sıvı ve katı evrelerin özgül Gibbs fonksiyonları ise, iki durumun Gibbs fonksiyonları sırası ile

$$G_1 = n_1''g'' + n_1'''g''' \quad (2.57)$$

$$G_2 = n_2''g'' + n_2'''g''' \quad (2.58)$$

şeklindedir. Sistemin toplam mol sayısı sabit olduğundan

$$n_1'' + n_1''' = n_2'' + n_2''' \quad (2.59)$$

ve iki durum da kararlı olduğundan

$$G_1 = G_2 \quad (2.60)$$

olur. Bu denklemlerden

$$g'' = g''' \quad (2.61)$$

elde edilir. Bu, iki evrenin özgül Gibbs fonksiyonlarının eşit olması demektir. Bu sonuç dengedeki herhangi iki evre için geçerlidir. Üçlü noktada, tüm üç evrenin özgül Gibbs fonksiyonları eşittir.

Şekil 2.6, Şekil 2.4'e karşılık gelecek şekilde işaretlenmiştir ve onun $a-b-c$ ve $d-e-f$ süreçlerindeki sıvı ve buharın özgül Gibbs fonksiyonlarının grafiğini göstermektedir.

Buhar evresinin özgül entropisi s''' olmak üzere,

$$\left(\frac{\partial g'''}{\partial T} \right)_P = -s''' \quad (2.62)$$

olduğundan, abc eğrisinin eğimi negatiftir ve eğimin büyüklüğü özgül entropi, s''' 'ne eşittir. Benzer biçimde, def eğrisi de, sıvının özgül entropisi s'' 'ne eşit büyüklükte, negatif bir eğime sahiptir. s''' ve s'' entropileri arasındaki fark, gizli dönüşüm ısı l_{23} 'ün sıcaklık T 'ye bölümüne eşittir:

$$s''' - s'' = \frac{l_{23}}{T} \quad (2.63)$$

l_{23} pozitif olduğundan $s''' > s''$ 'dir ve abc eğrisinin eğiminin büyüklüğü def eğrisininkinden büyüktür. Eğriler, $g'' = g'''$ olan, b, e noktalarında kesişirler.

c ve f noktaları sistemin aynı sıcaklık ve basınçtaki iki olası durumunu gösterir, fakat c 'deki Gibbs fonksiyonu f 'dekenden büyüktür. Aynı sıcaklık ve basınç arasındaki kendiliğinden süreçlerde Gibbs fonksiyonunun azalması gerekir. Onun için c 'den f 'ye kendiliğinden bir geçiş olasıdır, f 'den c 'ye bir geçiş ise olası değildir. Bu nedenle, c durumundaki denge yarı kararlı iken, f durumu kararlı bir denge durumudur.

Benzer biçimde d ve a noktaları aynı sıcaklık ve basınçtadır, fakat d 'de Gibbs fonksiyonu a 'dakinden daha büyüktür. a durumu kararlı, d durumu yarı kararlıdır.

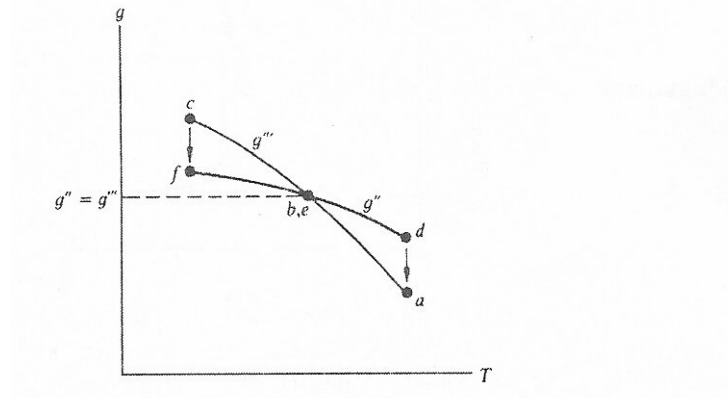
Gibbs fonksiyonlarının eşit olduğu b ve e noktalarında denge nötrdür. Bu basınç ve sıcaklıkta madde, belirsiz olarak evrelerin herhangi birinde ya da ikisinde birden olabilir.

Şekil 2.4 'teki madde, f 'deki kararlı sıvı durumundan a noktasındaki kararlı buhar durumuna $f-e-b-a$ sürecinde götürülürse, madde yarı kararlı bir duruma gitmez, süreci temsil eden eğri şekil 2.6 'daki fe ve ba parçalarından oluşur. $E-b$ sürecindeki sıvıdan buhara evre geçişine birinci basamak evre geçişi denir, çünkü bu geçişte özgül Gibbs fonksiyonunun kendisi sürekli olmasına karşın, fe ve ba eğrilerinin eğimini gösteren ve $-s'''$ ya da $-s''$ 'ne eşit olan birinci türev süreksizdir.

İlke olarak, özgül Gibbs fonksiyonu ve bunun birinci türevlerinin sürekli olacağı, fakat ikinci türevin süreksiz olacağı evre geçişleri de olmalıdır. Böyle geçişlerde gizli dönüşüm ısı sıfırdır ve PvT sistemlerinde özgül hacim değişmez. Fakat

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = - \frac{c_P}{T} \quad (2.64)$$

olduğundan, iki evrede c_P 'nin değeri farklı olmalıdır.



Şekil 2.6. Şekil 2.4'teki a-b-c ve d-e-f süreçlerinde sıvı ve buharın özgül Gibbs fonksiyonları.

2.10. Clausius-Clapeyron Denklemi

Clausius-Clapeyron denklemi dengede olan iki evreden oluşan bir sistem için basıncın sıcaklıkla nasıl değiştiğini betimleyen bir bağıntıdır. Bir sıvı ile buharın P basıncında ve T sıcaklığında dengede olduğunu düşünelim, dolayısıyla bu koşullar altında $g'' = g'''$ olur. $T + dT$ sıcaklığında ve $P + dP$ basıncında Gibbs fonksiyonları sırayla $g'' + dg''$ ve $g''' + dg'''$ olsun. Sıvı ve buhar yeni sıcaklık ve basınçta da dengede olacağından dg'' ve dg''' değişimleri eşit olmalıdır.

Daha önce

$$dg = -s dT + v dP \quad (2.65)$$

olduğu gösterilmişti. Her iki evre için sıcaklık ve basınç değişimi aynı olduğundan

$$-s'' dT + v'' dP = -s''' dT + v''' dP \quad (2.66)$$

ya da

$$(s''' - s'')dT = (v''' - v'')dP \quad (2.67)$$

olur.

Fakat özgül entropilerin farkı $(s''' - s'')$, l_{23} buharlaşma ısısının T sıcaklığına bölümüdür, böylece

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{23} = \frac{l_{23}}{T(v''' - v'')} \quad (2.68)$$

olur. Bu sıvı buhar dengesi için Clausius-Clapeyron denklemidir.

Katı ve buhar ya da katı ve sıvı evreler içinse

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{13} = \frac{l_{13}}{T(v''' - v'')} \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{12} = \frac{l_{12}}{T(v'' - v')} \quad (2.69)$$

denklemleri yazılabilir.

2.11. Kimyasal Potansiyel

Bu bölümde termodinamik ilkeler bazı basit sistemlere uygulanacaktır. Sistemin kapalı olma kısıtlaması kaldırılarak başlanacak ve sisteme ya da sistemden kütle akışı ya da sistemin parçaları arasında kütle değiş tokuşu olduğunda bağıntıların nasıl değiştiği gösterilecektir.

V hacimli kabın bir bölmeyle iki parçaya bölündüğünü düşünölsün. Bölmenin bir tarafında bir ideal gazın n_1 molü, diğör tarafında başka bir ideal gazın n_2 molü vardır ve her iki gaz da aynı T sıcaklığında ve P basıncındadır.

Şimdi bölme kaldırölsün ve gazlar birbiri içine dağıölsün. Her iki gazın aynı V hacmini doldurduğı yeni bir denge durumuna er geç erişilecektir. Eğör gazlar ideal ise, T sıcaklığında ya da P toplam basıncında bir değışiklik olmaz. Gazların son parçalı basınçları p_1 ve p_2 ve toplam basınç $p_1 + p_2 = P$ 'dir.

Sistemin başlangıç Gibbs fonksiyonu

$$G_i = n_1 g_{1i} + n_2 g_{2i} \quad (2.70)$$

şeklindedir. Burada g_{1i} ve g_{2i} , sırasıyla, gazların özgül Gibbs fonksiyonlarının başlangıç değerleridir.

$$g_{1i} = RT(\ln P + \phi_1) \quad g_{2i} = RT(\ln P + \phi_2) \quad (2.71)$$

olup, burada ϕ_1 ve ϕ_2 yalnızca sıcaklığın fonksiyonudur.

Gibbs fonksiyonunun son değeri

$$G_f = n_1 g_{1f} + n_2 g_{2f} \quad (2.72)$$

şeklindedir ve gazların son basınçları, parçalı p basınçları olduğundan

$$g_{1f} = RT(\ln p_1 + \phi_1) \quad g_{2f} = RT(\ln p_2 + \phi_2) \quad (2.73)$$

olur. ϕ_1 ve ϕ_2 nicelikleri yalnızca sıcaklığın fonksiyonları olduğundan, ilk ve son durumlarda aynı değerdedir.

Her bir bileşenin son durumdaki *mol kesirleri*

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{n_1}{n} \quad x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{n_2}{n} \quad (2.74)$$

şeklinde tanımlanır, burada $n = n_1 + n_2$ toplam mol sayısıdır. Her iki bileşen de ideal gaz olduğundan ve aynı T sıcaklığında, aynı V hacmini doldurdıklarından

$$n_1 = \frac{p_1 V}{RT} \quad n_2 = \frac{p_2 V}{RT} \quad n = \frac{PV}{RT} \quad (2.75)$$

olur ve buna göre

$$x_1 = \frac{P_1}{P} \quad x_2 = \frac{P_2}{P} \quad (2.76)$$

elde edilir. Buradan

$$\ln p_1 = \ln P + \ln x_1 \quad \ln p_2 = \ln P + \ln x_2 \quad (2.77)$$

ve

$$g_{1f} = RT(\ln P + \phi_1 + \ln x_1) \quad g_{2f} = RT(\ln P + \phi_2 + \ln x_2) \quad (2.78)$$

bulunur.

Karışımındaki her bir gazın kimyasal potansiyeli μ

$$\begin{aligned} \mu &\equiv RT(\ln P + \phi + \ln x) \\ &= RT(\ln P + \phi) \\ &= g + RT \ln x \end{aligned} \quad (2.79)$$

ile tanımlanır. Burada g , gazın T sıcaklığı ve P toplam basıncındaki özgül Gibbs fonksiyonudur. Buna göre sistemin son Gibbs fonksiyonunun toplamı

$$G_f = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \quad (2.80)$$

şeklindedir.

Karışım sürecinde Gibbs fonksiyonundaki değişim

$$\begin{aligned} G_f - G_i &= n_1(\mu_1 - g_1) + n_2(\mu_2 - g_2) \\ &= RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) \end{aligned} \quad (2.81)$$

olur. x_1 ve x_2 'nin ikisi de küçük kesirler olduğundan, parantez içindeki nicelik *negatif* olmak zorundadır; buna göre tersinmez karışım süreçlerinde Gibbs fonksiyonu daima azalır. Bununla, sabit sıcaklık ve basınçtaki hemen her süreçte karşılaşılır.

Yukarıda iki ideal gazın karışımı basit örneğinde kimyasal potansiyel kavramı ortaya atıldı. Buna karşılık kavram çok geniş bir anlama sahiptir ve fiziksel kimyadaki problemlerin çoğunun temelidir. Gazlar kadar çözeltilere, kimyasal olarak etkileşebilen maddelere ve aynı anda birden çok evrenin bulunduğu sistemlere de uygulanabilir. Bir sonraki kısımda, bir sistemin bileşenlerinin kimyasal potansiyelleri her evrede aynı olduğu zaman sistemin kimyasal dengede olduğu gösterilecektir.

Herhangi bir evredeki herhangi bir bileşen için μ ve g arasındaki ilişki,

$$\mu = g + RT \ln x \quad (2.82)$$

biçimindedir.

Burada x , bileşenin mol kesridir:

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (2.83)$$

Eğer bir evre tek bileşenliyse, $x = 1$, $\ln x = 0$ ve

$$\mu = g \quad (2.84)$$

olur. Bu halde kimyasal potansiyel Gibbs fonksiyonuna eşittir.

Tek saf bir maddeden oluşan bir sistem için kimyasal potansiyel kavramına farklı bir şekilde erişilebilir. Kapalı bir PVT sistemi için birleştirilmiş termodinamiğin birinci ve ikinci yasaları,

$$dU = TdS - PdV \quad (2.85)$$

sonucunu verir. U 'yu, S ve V 'nin fonksiyonu olarak düşünürsek, ayrıca,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (2.86)$$

yazılabilir, bunlardan

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -P \quad (2.87)$$

elde edilir.

İç enerji U , bir dış özeliiktir ve sistemdeki mol sayısıyla oranlıdır. Denklem 2.86 *kapalı* bir sistem düşünöldüğünü ve bu sistemde n mol sayısının sabit olduğunu gösterir. Buna karşılık eğer sistem *açık* olsaydı, sisteme madde girip çıkarılabilirdi, iç enerji S ve V 'nin yanında n 'nin de fonksiyonu olur ve

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} dn \quad (2.88)$$

şeklini alırdı. $dn = 0$ özel halinde bu, Denklem 2.87'ye indirgenmek zorundadır ve buna göre

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n} = T \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n} = -P \quad (2.89)$$

olur.

Parçalı türevlerdeki n ek alt indisi, Denklem 2.87'de ima edilen şeyi açıkça belirtmektedir, yani bu denklemlerde n sabit varsayılmaktadır. Denklem 2.88'deki dn 'in katsayısı şimdi μ kimyasal potansiyeli olarak tanımlanır:

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} \quad (2.90)$$

Kimyasal potansiyel S ve V 'nin sabit olduğu bir süreçte, sisteme eklenen maddenin bir molü başına iç enerjideki değişimdir; böylece Denklem 2.88,

$$dU = TdS - PdV + \mu dn \quad (2.91)$$

şeklinde yazılabilir.

Bu denklem açık bir PVT sistemi için birleştirilmiş birinci ve ikinci yasanın genel biçimidir. Daha genel olarak X , V hacmine hacmine karşılık gelen dış değişkeni, Y de P basıncına karşılık gelen iç değişkeni gösterirse, tersinir sonsuz küçük bir süreçteki iş YdX 'tir ve

$$dU = TdS - YdX + \mu dn \quad (2.92)$$

olur.

Kimyasal potansiyel birçok farklı yolla ifade edilebilir. Denklem 2.92

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{Y}{T}dX - \frac{\mu}{T}dn \quad (2.93)$$

şeklinde yazılırsa ve S ; U , X ve n 'nin fonksiyonu olarak düşünülürse, S 'nin sırayla U , X ve n 'ye göre parçalı türevleri (diğer iki değişken sabit alınarak) dU , dX ve dn diferansiyellerinin katsayılarına eşittir. Buna göre

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,X} \quad (2.94)$$

olur.

Helmholtz fonksiyonu $F = U - TS$ 'nin iki komşu denge durumu arasındaki farkı

$$dF = dU - TdS - SdT \quad (2.95)$$

şeklindedir; bu denklemle Denklem 2.92 arasında dU elenirse, açık bir sistem için

$$dF = -SdT - YdX + \mu dn \quad (2.96)$$

bulunur. Buradan

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,X} \quad (2.97)$$

sonucu elde edilir.

Benzer biçimde, açık bir sistem için Gibbs fonksiyonu $G = U - T + YX$ 'in diferansiyeli

$$dG = -SdT + XdY + \mu dn \quad (2.98)$$

ve

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,Y} \quad (2.99)$$

olur. Bu denklem, μ 'nün tanımına eşdeğerdir. Tek bir bileşen için $G = ng$ 'dir ve buna göre

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,Y} = g \quad (2.100)$$

olur.

Özet olarak, kimyasal potansiyelin şu ifadeleri elde edildi:

$$\mu = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n} \right)_{U,X} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,X} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,Y} \quad (2.101)$$

2.12. Evre Dengeleri Ve Evre Kuralları

Önceki kısımdaki tartışmalar, birden çok bileşenden oluşan bir evreye kolayca genişletilebilir. Evrenin iç enerjisi

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (2.102)$$

Şeklindedir, burada n_i , evrede bulunan i . bileşenin mol sayısıdır. Denklem 2.88,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1} \right)_{S, V, n'} dn_1 + \dots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_k} \right)_{S, V, n'} dn_k \quad (2.103)$$

Şeklinde yeniden yazılabilir, burada n' alt indisi, türevde gözüken değişken dışındaki tüm bileşenlerin sayılarının sabit kaldığını gösterir.

$$dU = TdS - PdV + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_k dn_k \quad (2.104)$$

şeklinde yazılabilir, burada

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n'}, \text{ vb.} \quad (2.105)$$

şeklindedir. Son denklem evredeki i . bileşenin kimyasal potansiyelini tanımlar.

Benzer şekilde, k bileşenli bir açık sistemin aynı sıcaklık ve basınçtaki iki durumu arasındaki Gibbs fonksiyonlarının diferansiyeli

$$dG = dU - TdS + PdV \quad (2.106)$$

olur. Bunun Denklem 2.104 ile karşılaştırılması

$$dG = \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_k dn_k \quad (2.107)$$

ve

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P,T,n'} \quad (2.108)$$

verir.

Şimdi, bir bileşenin kimyasal potansiyelinin evrenin büyüklüğüne değil, bağlı bileşim, basınç ve sıcaklığa bağlı olduğu gösterilecektir. Evren her bakımdan eşit iki parçadan oluştuğunda, evrenin her yarısına, sıcaklıklarını ve basınçlarını değiştirmeden i . bileşenden Δn mol eklenirse, tüm evrenin basınç ve sıcaklığı değişmez ve her yarı için

$$\mu_i = \frac{\Delta G}{\Delta n_i} \quad (2.109)$$

yazılabilir. Her iki yarı için

$$\mu_i = \frac{2\Delta G}{2\Delta n_i} = \frac{\Delta G}{\Delta n_i} \quad (2.110)$$

elde edilir. Buna göre kimyasal potansiyel evrenin büyüklüğüne bağlı değildir.

Sıcaklığı T , basıncı P ve Gibbs fonksiyonu G_0 olan bir evre olsun ve aynı sıcaklık ve basınçta kütle eklensin. Yukarıdaki tartışmaya göre Denklem 2.107

$$G - G_0 = \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k \quad (2.111)$$

şeklinde yazılabilir. Buna göre

$$\begin{aligned} U &= TS - PV + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k + G_0 \\ H &= TS + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k + G_0 \\ F &= -PV + \mu_1 n_1 + \dots + \mu_k n_k + G_0 \end{aligned} \quad (2.112)$$

eşitlikleri yazılabilir.

Daha önce, saf maddenin iki evresi sabit sıcaklık ve basınçta dengede olduğunda, özgül Gibbs fonksiyonunun değerinin ilk evrede de aynı olduğu gösterilmişti. Bu düşünceden Clausius-Clapeyron denklemini türetebilmişti. Şimdi birden çok evreden oluşan bir sistemin denge durumu düşünülecektir.

Yalnızca bir gaz evresinin var olabileceği açıktır, çünkü bu evreye eklenen bileşenler türdeş karışım oluşturuncaya dek dağılırlar. Buna karşılık birden çok sıvı evresi olabilir, çünkü bazı sıvıların karışmazlığı türdeşliği engeller. Genel olarak katıların karışımları, özel durumlar dışında, türdeş karışımlar oluşturmaz. Örneğin demir tozlarıyla kükürdün karışımının ya da farklı buz türlerinin ayrı katı evrelerden oluşmuş olarak görülmesi gerekir.

Tek bileşenin evreleri arasındaki denge durumunda, özgül Gibbs fonksiyonunun her evrede aynı değeri alması konusundaki önceki gözlemin, sistemde birden çok bileşen bulunduğu zaman yeniden gözden geçirilmesi gerekir. Sabit sıcaklık ve basınçta dengede olan k bileşen ve π evreden oluşan bir kapalı sistem düşünüldüğünde, önceki gibi, bir bileşen $i = 1, 2, 3, \dots, k$ alt indisyle ve bir evre $j = 1, 2, 3, \dots, \pi$ üst indisyle gösterilecektir. Böylece $\mu_i^{(2)}$ simgesiyle, bir numaralı bileşenin ikinci evredeki kimyasal potansiyeli anlaşılır.

i . bileşenin j . Evredeki Gibbs fonksiyonu, bu bileşenin j . evresindeki $\mu_i^{(j)}$ kimyasal potansiyeli ile $n_i^{(j)}$ mol sayısının çarpımıdır. j evresinin toplam Gibbs fonksiyonu bu tür çarpımların tüm bileşenler üzerinden toplamıdır ve

$$\sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)} n_i^{(j)} \quad (2.113)$$

şeklindedir. Son olarak tüm sistemin toplam Gibbs fonksiyonu bu tür toplamların sistemin bütün evreleri üzerinden toplamıdır ve bu

$$G = \sum_{j=1}^{j=\pi} \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)} n_i^{(j)} \quad (2.114)$$

şeklinde yazılabilir.

Daha önce belirtildiği gibi bir sistemin sabit basınç ve sıcaklıkta kararlı denge durumu için genel koşul Gibbs fonksiyonunun *minimum* olmasıdır. Yani denge durumu aynı basınç ve sıcaklıktaki, fakat denge durumundan biraz farklı bir durumla karşılaştırıldığında, Gibbs fonksiyonunun ilk değişimi sıfırdır:

$$dG_{T,P} = 0 \quad (2.115)$$

İkinci durumdaki her bir bileşenin her bir evredeki $n_i^{(i)}$ mol sayıları bunların dengedeki değerlerinden biraz farklıdır. Sabit basınç ve sıcaklıkta kimyasal potansiyeller sabit olduğundan, Denklem 2.115'ten

$$dG_{T,P} = \sum_{j=1}^{j=\pi} \sum_{i=1}^{i=k} \mu_i^{(j)} dn_i^{(j)} = 0 \quad (2.116)$$

bulunur.

Burada herhangi bir $dn_i^{(i)}$, i. bileşenin j evresinde mol sayısındaki küçük farkı gösterir. Çift toplamın birkaç terimini açık yazarak

$$\begin{aligned} & \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \mu_1^{(2)} dn_1^{(2)} + \dots + \mu_1^{(\pi)} dn_1^{(\pi)} \\ & + \mu_2^{(1)} dn_2^{(1)} + \mu_2^{(2)} dn_2^{(2)} + \dots + \mu_2^{(\pi)} dn_2^{(\pi)} \\ & \cdot \\ & \cdot \\ & \cdot \\ & + \mu_k^{(1)} dn_k^{(1)} + \mu_k^{(2)} dn_k^{(2)} + \dots + \mu_k^{(\pi)} dn_k^{(\pi)} = 0 \end{aligned} \quad (2.117)$$

elde edilir.

Bu denklemlerdeki $dn_i^{(i)}$ diferansiyellerinin her biri bağımsız olsaydı, her biri ayrı bir değer alabileceğinden denklem yalnızca $\mu_i^{(i)}$ katsayılarının sıfır olması durumunda sağlanırdı. Böylece, $dn_i^{(i)}$ 'lerin bazı isteksel seçimleri için toplamın sıfır olacağı bir küme $\mu_2^{(i)}$ 'ler bulunabilse bile, farklı bir isteksel seçim için toplam sıfır olmayabilir. Buna karşılık, bileşenler yaratılmadığı, yok edilmediği ya da bir başkasına dönüşmediğine göre her bileşenin tüm evrelerdeki toplam miktarı sabit olmalıdır. Bir

bileşenin bir evredeki miktarının azalması sonucu bu bileşenin diğer bir evredeki miktarı artar. Buna göre $dn_i^{(j)}$ diferansiyelleri bağımsız değildir; fakat

$$\begin{aligned}
 dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} + \dots + dn_1^{(\pi)} &= 0 \\
 dn_2^{(1)} + dn_2^{(2)} + \dots + dn_2^{(\pi)} &= 0 \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 &\cdot \\
 dn_k^{(1)} + dn_k^{(2)} + \dots + dn_k^{(\pi)} &= 0
 \end{aligned} \tag{2.118}$$

olur. Denklem 2.117'nin çözümü, 2.118 koşul denklemleri ile ifade edilen, k koşulla sınırlanmıştır. Denklem 2.117'nin çözümünü bulmak için, $dn_i^{(1)}$ denklem 2.118'den bulunur ve 2.117'de karşılığı olan satırda yerine konur. Denk. 2.117'nin ilk satırı

$$\mu_1^{(1)}(dn_1^{(2)} + dn_1^{(3)} + \dots + dn_1^{(\pi)}) + \mu_1^{(2)}dn_1^{(2)} + \dots + \mu_1^{(\pi)}dn_1^{(\pi)} \tag{2.119}$$

olur ve bu

$$(\mu_1^{(2)} - \mu_1^{(1)})dn_1^{(2)} + (\mu_1^{(3)} - \mu_1^{(1)})dn_1^{(3)} + (\mu_1^{(\pi)} - \mu_1^{(1)})dn_1^{(\pi)} \tag{2.120}$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Denklem 2.117'nin her satırı için benzeri ifadeler bulunabilir; fakat ($j \neq 1$ olan) kalan $dn_i^{(j)}$ 'ler bağımsızdır ve isteksel olarak değişebilirler. Bu $dn_i^{(j)}$ 'lerin tüm isteksel değişimleri için Denklem 2.117'nin bir çözümünün olması için katsayı sıfır olmalıdır. Denklem 2.117'nin ilk satırı için

$$\mu_1^{(2)} = \mu_1^{(1)}, \mu_1^{(3)} = \mu_1^{(1)}, \dots, \mu_1^{(\pi)} = \mu_1^{(1)} \tag{2.121}$$

elde edilir. Bu, birinci bileşenin kimyasal potansiyellerinin her evrede aynı değerde olması demektir. Bu işleme her bileşen için devam ederek şu sonuç elde edilir: Her bileşenin kimyasal potansiyeli tüm evrelerde aynı olmak zorundadır. Bu

$$\begin{aligned}
\mu_1^{(1)} &= \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(\pi)} \\
\mu_2^{(1)} &= \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(\pi)} \\
&\cdot \\
&\cdot \\
&\cdot \\
\mu_k^{(1)} &= \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(\pi)}
\end{aligned} \tag{2.122}$$

olması demektir.

Eğer durum bu ise yukarıdaki denklemlerde üst indisleri yazmayıp sadece μ_1, μ_2, \dots vb. yazılabilir. O zaman, Denklem 2.117'nin ilk satırı

$$\mu_1^{(1)} (dn_1^{(1)} + dn_1^{(2)} + \dots + dn_1^{(\pi)}) \tag{2.123}$$

Şeklini alır ve bu, koşul denklemlerinin ilkinde göre sıfırdır. Aynı şey diğer bileşenlerin her biri için de doğrudur ve Denklem 2.117 sağlanır. 2.122 denklemleri daha önce bulunan şu sonucun genelleştirmesidir: *Tek bir* bileşenin iki ya da daha çok evresi dengede olduğunda, kimyasal potansiyel tüm evrelerde aynı değere sahiptir.

Bir sistemin tüm evreleri dengede olmasın. O zaman, her bir bileşenin molar Gibbs fonksiyonları her evrede aynı olmayacaktır. Molar Gibbs fonksiyonlarında fark olan her bir bileşenin, *kaçma eğilimi* denilen, Molar Gibbs fonksiyonunun yüksek olduğu evreden düşük olduğu evreye doğru kendiliğinden kaçma şeklinde bir eğilimi olacak ve bu, molar Gibbs fonksiyonunun tüm evrelerde eşit olacağı evreler arası denge durumuna kadar sürecektir. Tersine, sistem dengede ise, herhangi bir bileşenin kaçma eğilimi tüm evrelerde aynıdır.

İlk önce Gibbs tarafından üretilmiş olan evre kuralı yukarıdaki sonuçtan çıkarılabilir. Önce bileşenlerin tüm evrelerde bulunduğu bir heterojen sistem ele alınsın. Evre dengesinin koşullarını belirleyen 2.122 denklemleri $k(\pi-1)$ tanedir, bunlara bundan sonra evre dengesi denklemleri denilecektir. Bir evrede her bileşenin molar oranlarının toplamı bire eşit olduğundan, her evresi k bileşenli bir bileşim, bileşimindeki $k-1$ bileşen biliniyorsa, belirlenebilir. Buna göre μ evreli bir sistem için sıcaklık ve basınca ek olarak toplam $\pi(k-1)$ değişken belirlenmelidir. Toplam $\pi(k-1) + 2$ değişken vardır.

Eğer değişkenlerin sayısı denklem sayısına eşitse, denklemler çözülsün de çözülmese de basınç, sıcaklık ve evrenin bileşimi *belirlenmiş* olur. Buna değişmeyen sistem denir ve *değişimi* sıfırdır.

Eğer değişken sayısı denklem sayısından bir fazla ise, değişkenlerden birine isteksel bir değer atanır ve kalanlar tamamen belirlenir. Buna *tek değişimli* sistem denir ve *değişimi* 1'dir.

Genel olarak f , değişken sayısının denklem sayısından fazlalığıdır ve

$$f = [\pi(k - 1) + 2] - [k(\pi - 1)] \quad (2.124)$$

ya da

$$f = k - \pi + 2 \quad (\text{kimyasal tepkimeler yoksa}) \quad (2.125)$$

şeklindedir. Bu denkleme *Gibbs evre kuralı* denir.

Örnek olarak, suyun sıvı ve buhar evreleri dengede olsun. O zaman tek bir (H_2O) bileşen vardır ve $k = 1$ 'dir. İki evre olduğundan $\pi = 2$ 'dir ve evre dengesi denklemlerinin sayısı

$$[k(\pi - 1)] = 1 \quad (2.126)$$

olur. Bu tek denklem basitçe, önceden görülen μ kimyasal potansiyelinin iki evrede aynı değeri olduğunu söyler.

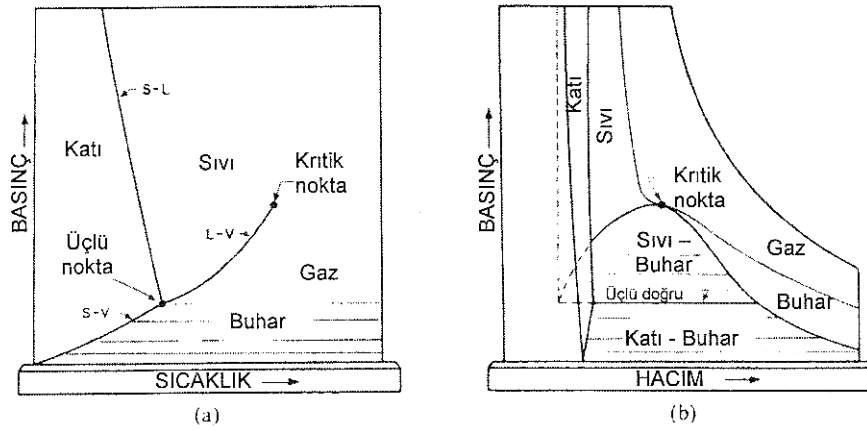
Değişken sayısı,

$$[\pi(k - 1) + 2] = 2 \quad (2.127)$$

olup bu değişkenler T sıcaklığı ve P basıncıdır. Çünkü her iki evrede tek bileşenin molar kesirleri 1'dir. Böylece f *değişimi*

$$f = k - \pi + 2 = 1 \quad (2.128)$$

olur ve bu, *ya T* sıcaklığına *ya da P* basıncına isteksel bir değer atanacağını, fakat *ikisine birden* atanamayacağını söyler (Kuşkusuz bu isteksel değerlerde sınırlamalar olmalıdır. Çünkü bu isteksel değerler sıvı suyla su buharının dengede bulunabildiği aralıkta olmalıdır). Böylece eğer *T* sıcaklığı belirlenmişse, basınç *P* bu sıcaklıktaki suyun buhar basıncı olmalıdır ve bu isteksel bir değer alamaz. Eğer sıcaklığı sabit tutularak basınç, buhar basıncından daha büyük yapılırsa, Şekil 2.7'deki eşsıcaklık eğrilerinde görüldüğü gibi tüm buhar sıvıya yoğunlaşacaktır. Basınç buhar basıncından daha düşük yapılırsa tüm sıvı buharlaşacaktır.



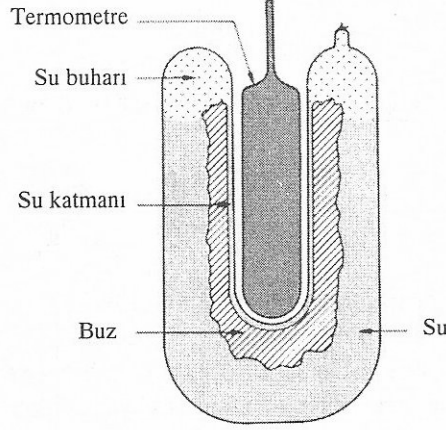
Şekil 2.7. Sıcaklık sabitken, basınç, buhar basıncından daha büyük olursa, eşsıcaklık eğrilerinden tüm buharın sıvıya yoğunlaşacağı görülür.

Suyun *üçlü noktasında* her üç evre dengededir ve $\pi = 3$ 'tür. O zaman $k(\pi-1) = 2$ 'dir ve evre dengesi için 2 denklem vardır, bunlar da evrelerden birindeki kimyasal potansiyelin diğer ikisindekilere eşit olduğunu söyler. Değişken sayısı $[\pi(k-1)+2] = 2$ 'dir ve bu denklem sayına eşittir. Değişim

$$f = k - \pi + 2 = 0 \quad (2.129)$$

olur ve sistem değişmezdir. Basınç ya da sıcaklığın hiçbirine isteksel değer atayamayız. Şekil 2.8'deki üçlü nokta hücresindeki gibi bir sistem herhangi bir laboratuvarında kurulmuşsa, sıcaklığının suyun üçlü noktasında, basıncının bu sıcaklıktaki buhar

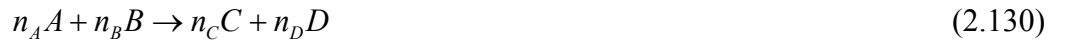
basıncında olması gerekir. Bu nedenle suyun üçlü nokta sıcaklığı, termodinamik sıcaklık ölçeğinin tek saptanmış noktası olarak seçilmiştir ve bu her yerde her zaman istenen incelikle yeniden bulunabilir. Kuşkusuz herhangi bir saf madde kullanılabilirdi, ama su saf durumda her yerde kolayca bulunabildiği için seçilmiştir.



Şekil 2.8. Girintiyeye yerleştirilen ve ince bir buz katmanını eriten termometreyle birlikte üçlü nokta hücresi.

Bir evredeki bileşenlerden biri yoksa, değişken sayısının ve denklemlerin sayısının birer azalacağı gösterilmişti. Bu nedenle her evrede her bileşenin varlığının kısıtlaması kaldırılabilir ve Denklem 2.125 geçerliliğini sürdürür.

Sistemde kimyasal tepkimeler yer alırsa, bileşenler tamamen bağımsız değildir. A , B , C ve D dört bileşeni arasında



tepkimesi olsun, burada n 'ler bileşenlerin mol sayılarıdır. Şimdi, elimizde ek bağımsız denklemler vardır ve buna göre bağımsız denklemlerin toplam sayısı $k(\pi-1) + 1$ 'dir. Değişken sayısı önceki gibi $\pi(k-1) + 2$ 'dir. Buna göre serbestlik derecesi sayısı

$$f = (k-1) - \pi + 2 \quad (2.131)$$

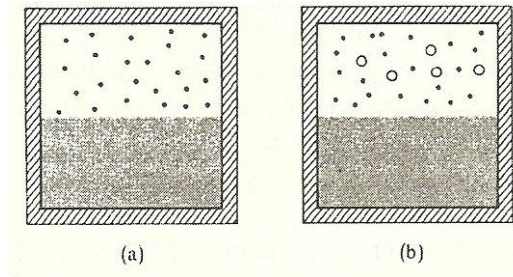
olur. Fakat birçok kimyasal tepkimenin olabileceği bir sistem düşünülebilir, buna uygun evre kuralını, daha genel olarak

$$f = (k - r) - \pi + 2 \quad (\text{kimyasal tepkime ile}) \quad (2.132)$$

biçiminde yazılır, burada r tersinir, bağımsız kimyasal tepkime sayısıdır.

2.13. Buhar Basıncının Toplam Basınca Bağlılığı

Son iki altbölümde geliştirilen kavramların bir uygulaması olarak, bir sıvının buhar basıncının toplam basınca bağlılığı düşünölsün. Şekil 2.9(a) buharıyla dengede olan bir sıvıyı göstermektedir. Sistemin toplam basıncı buhar basıncıdır. Sıvı ya da buharla kimyasal olarak etkileşmeyen farklı bir gaz Şekil 2.9(b)'de içi boş çemberlerle gösteriliyor. Bu gaz sıvı üzerindeki bölgeye pompalanıyor ve basınç artıyor.



Şekil 2.9. (a) Buhar basıncında buharıyla dengede olan sıvı, (b) farklı bir gazın varlığından dolayı daha yüksek basınçta buharıyla dengede olan sıvı.

Başlangıçtaki maddenin sıvı ve gaz evrelerinde kimyasal potansiyelin aynı olma koşulu kullanılırsa, sıvı evresi tek bir bileşenden oluştuğu için, bu evrenin kimyasal potansiyeli sıvının özgül Gibbs fonksiyonuna eşittir.

$$\mu' = g'' \quad (2.133)$$

Gaz evresi ideal gazların bir karışımı olarak düşünülebilir ve

$$\mu''' = RT(\ln p + \phi) \quad (2.134)$$

yazılabilir.

Burada μ''' buharın kimyasal potansiyeli ve p buhar basıncıdır.

Toplam basınç P olsun ve sabit sıcaklıkta bir miktar daha farklı gaz eklensin. Bunun sonucunda toplam basınç P 'den $P + dP$ 'ye artar ve buhar basıncı p 'den $p + dp$ 'ye değişir. Sistem yeni basınçta da dengede olduğundan, $d\mu''$ ve $d\mu'''$ değişimleri eşit olmalıdır. Sıcaklık sabit kaldığından, sıvı için

$$d\mu'' = dg'' = -s''dT + v''dP = v''dP \quad (2.135)$$

olur. Ayrıca, ϕ yalnızca sıcaklığın fonksiyonu olduğundan

$$d\mu''' = \frac{RT}{p} dp \quad (2.136)$$

yazılabilir. Dolayısıyla

$$v''dP = RT \frac{dp}{p} \quad (2.137)$$

ya da

$$\frac{dp}{p} = \frac{v''}{RT} dP \quad (2.138)$$

olur.

Şekil 2.9(a)'da, farklı gazın olmadığı zamanki buhar basıncı p_0 olsun. Bu durumda P toplam basıncı p_0 'a eşittir. Şimdi Denklem 2.138 bu durumdan buhar

basıncının p ve toplam basıncın P olduğu duruma kadar integre edilsin. v'' hacmi sabit olarak düşünülebilir. Böylece

$$\int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = \frac{v''}{RT} \int_{P_0}^P dP \quad (2.139)$$

ve

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{v''}{RT} (P - p_0) \quad (2.140)$$

olur. Buradan çıkan sonuç, P toplam basıncı artarken p buhar basıncının da arttığıdır. Daha çok farklı gaz pompalanırken daha çok sıvı buharlaşır, bu beklenenin tersidir. Buna karşılık, farklı gaz eklenmesiyle buhar evresinin parçalı basıncı kendiliğinden etkilenmez ve fazlalık basınç, bir bölümünün buharlaşmasına neden olarak yalnızca sıvı evreyi etkiler.

2.14. Yüzey Gerilimi

Yüzey gerilimi ve kılcallık olayı, sıvıların dış yüzeyinde birkaç molekül kalınlığında bir tabaka bulunduğu ve bu tabakanın özellikleri sıvı gövdesinin özelliklerinden farklı olduğu hipotezine dayanarak açıklanabilir. Yüzey tabakası ve sıvı gövdesi denge durumundaki maddenin iki evresi olarak düşünülebilir, bu, sıvıyla buharının dengesine çok benzer. Sıvının verilen bir kütesinin şekli, yüzey alanı artacak şekilde değiştiğinde, sıvı gövdesinden yüzey filmine kütle aktarması olur; bu, sıvı ve buhar içeren bir silindir kabın hacmi arttığında sıvıdan buhara kütle aktarılması gibidir.

Sistemin yüzey alanı artarken sıcaklığını sabit tutmak için sisteme ısı sağlanması gerektiği bulunmuştur. Buharlaşma gizli ısısının benzeşiği olan, sabit sıcaklıkta birim alan artışını sağlamak için gerekli ısı λ olsun:

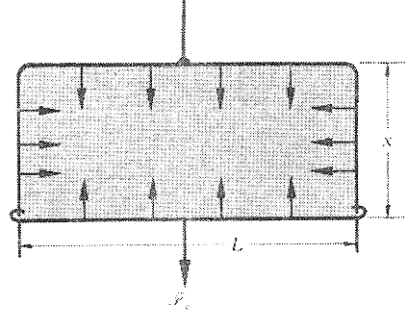
$$d'Q_T = \lambda dA_T \quad (2.141)$$

Eğer sıvı film Şekil 2.10'daki gibi bir tel çerçevede olursa, çerçeveye içe doğru etkiyen ve kısa oklarla gösterilmiş olan kuvvet, sanki yüzey tabakaları gerilmiş durumdaymış gibi, çerçeveden doğar. Sınırın birim uzunluğuna etkiyen kuvvete *yüzey gerilimi* σ denir.

Çubuk dx kadar aşağı kayar ve filmin alanı dA kadar artarsa, yapılan iş

$$d'W = -\sigma dA \quad (2.142)$$

kadar olur.



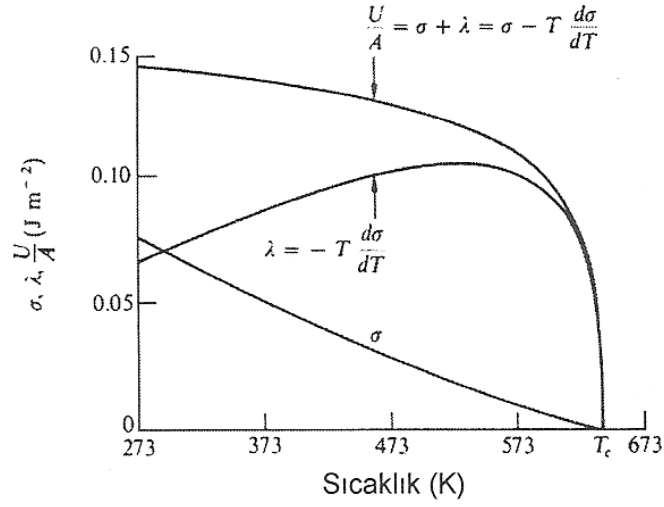
Şekil 2.10. İnce bir filmin çevresine uygulanan yüzey gerilim kuvvetleri.

Eğer sıcaklık sabitse, filmin alanı artsa bile yüzey gerilim kuvveti sabit kalır. Bu, yüzey gerilim kuvvetinin alana bağlı olmadığını, yalnızca sıcaklığa bağlı olduğunu söyler. Böylece film, alanı arttıkça kuvvetin arttığı esnek bir zar gibi davranmaz. Cetvel aşağıya doğru hareket ettikçe moleküller sıvı gövdesinden filme taşınırlar. Bu, sabit kütleli bir filmi germe süreci değildir, bunun yerine, filme özellikleri yalnızca sıcaklığa bağlı ek bir alan yaratma sürecidir.

Buna karşılık eğer sistemin sıcaklığı değişirse, yüzey gerilimi değişir. Böylece yüzey gerilimi, buhar basıncının benzeşiğidir ve dengesdeki iki evre için sıcaklık sabit kaldıkça sabit kalır, sıcaklık değişirse değişir. Buhar basıncının sıcaklıkla artmasına karşın, yüzey gerilimi Şekil 2.11'de gösterildiği gibi sıcaklıkla azalır ve sıvı ile buharın özelliklerinin aynı olduğu kritik sıcaklıkta sıfır olur.

Yüzey filminin alanının dA_T kadar arttığı eş sıcaklıklı süreç düşünüldüğünde, filme akan ısı $d'Q_T = \lambda dA_T$, iş $d'W_T = -\sigma dA_T$ 'dir ve bu halde yüzey enerjisi olan iç enerjideki artma şöyle olur:

$$dU_T = d'Q_T - d'W_T = (\lambda + \sigma)dA_T \quad (2.143)$$



Şekil 2.11. Su için yüzey gerilimi σ , gizli ısı λ ve birim yüzeye düşen yüzey enerjisi U/A 'nın sıcaklığın fonksiyonu olarak gösterimi.

Böylece

$$\frac{dU_T}{dA_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \lambda + \sigma \quad (2.144)$$

olur.

Süreçteki iş $-\sigma dA$ olduğundan, yüzey filmi, işin PdV olduğu PVT sisteminin benzeşiğidir. Yüzey gerilimi $-P$ 'ye, A alanı V hacmine karşılık gelir. Buna göre

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_T = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (2.145)$$

yazılabilir. σ , yalnızca sıcaklığın fonksiyonu olduğundan, burada $(\partial\sigma/\partial T)_A$ yerine $d\sigma/dT$ yazılmıştır.

Son iki denklemden

$$\lambda = -T \frac{d\sigma}{dT} \quad (2.146)$$

elde edilir, bu “gizli ısı” λ 'yı yüzey gerilimi σ 'ya bağlar. Şekil 2.11 ayrıca λ 'yı T 'nin fonksiyonu olarak göstermektedir. (σ yalnızca sıcaklığın fonksiyonu olduğundan aynı şey λ için de doğrudur.)

Şekil 2.10'da çubuğu en yukarıdaki durumdan aşağı doğru çekerek, filmin alanının sıfırdan A 'ya eş sıcaklıklı artırıldığını düşünelim. $A = 0$ iken $U = 0$ olduğundan, alan A iken yüzey enerjisi

$$U = (\lambda + \sigma)A = \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right) A \quad (2.147)$$

şeklindedir, bu, yüzey enerjisinin hem T hem A 'nın fonksiyonu olması demektir. Birim alana düşen yüzey enerjisi

$$\frac{U}{A} = \lambda + \sigma = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \quad (2.148)$$

olur. Şekil 2.11'de U/A 'nın grafiği de verilmiştir. Bunun herhangi bir sıcaklıktaki ordinatı, λ ve σ 'nın grafiklerinin ordinatlarının toplamıdır.

PVT sisteminde sabit hacimdeki ısı sığasının benzeşiği olarak sabit alanda ısı sığası C_A

$$C_A = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_A \quad (2.149)$$

şeklindedir. Denklem 2.147'den

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_A = A \left[\frac{d\sigma}{dT} - T \frac{d^2\sigma}{dT^2} - \frac{d\sigma}{dT} \right] = -AT \frac{d^2\sigma}{dT^2} \quad (2.150)$$

olur ve buna göre

$$C_A = -AT \frac{d^2\sigma}{dT^2} \quad (2.151)$$

elde edilir. Özgül ısı sığası c_A birim alana düşen ısı sığasıdır:

$$c_A = -T \frac{d^2\sigma}{dT^2} \quad (2.152)$$

İç enerji U ve Helmholtz fonksiyonu F , birbirine

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_A \quad (2.153)$$

denklemleriyle bağlıdır. Bunun Denklem 2.147 ile karşılaştırılması yüzey filminin Helmholtz fonksiyonu için

$$F = \sigma A \quad (2.154)$$

verir ve buna göre

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (2.155)$$

olur, yani yüzey gerilimi birim alana düşen Helmholtz fonksiyonuna eşittir.

Filmin entropisi

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_A = -A \frac{d\sigma}{dT} \quad (2.156)$$

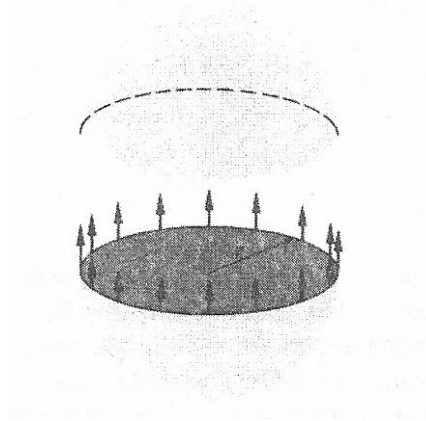
olup birim alana düşen entropi şöyledir:

$$s = -\frac{d\sigma}{dT} \quad (2.157)$$

2.15. Sıvı Damlasının Buhar Basıncı

Bir sıvı damlasının yüzey gerilimi, damla içindeki basıncın dışarıdan fazla olmasına neden olur. Altbölüm 2.13'te gösterildiği gibi, bu artan basınç buhar basıncını artırır, bu etki, aşırı soğumuş buharda sıvı damlalarının yoğunlaşmasında önemlidir.

Şekil 2.12 buharıyla dengede, r yarıçaplı küresel bir sıvı damlasının “ayrılmış” bir görüntüsüdür. Yukarı yöndeki oklar damlanın alt yarısına etkiyen yüzey gerilim kuvvetlerini göstermektedir. Toplam yukarı yöndeki kuvvet $2\pi r\sigma$ 'dir.



Şekil 2.12. Bir küresel damladaki yüzey gerilim kuvvetleri

İç basınç P_i ve dış basınç P_e olsun. Bu basınçlardan dolayı damlanın alt yarısına etkiyen aşağı doğru kuvvet

$$(P_i - P_e)\pi r^2 \quad (2.158)$$

şeklindedir ve mekanik denge için

$$(P_i - P_e)\pi r^2 = 2\pi r\sigma \quad (2.159)$$

ya da

$$P_i - P_e = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.160)$$

olmalıdır. Buna göre sıvı içindeki P_i basıncı, P_e basıncından $2\sigma/r$ kadar fazla olmalıdır. Damlanın yarıçapının küçülmesi basınç farkını büyütür.

Tam termodinamik denge için P_e basıncı p buhar basıncına eşit olmalıdır. Denklem 2.140 kullanılarak p buhar basıncı bulunabilir; bu, düzlemsel yüzeydeki p_0 buhar basıncından fazla olacaktır. Denklem 2.140'ta P , sıvının toplam basıncını gösterir. Şu an üzerinde çalışılan problemde sistem dengede iken $P_e = p$ olduğundan $P_i = P_e + 2\sigma/r = p + 2\sigma/r$ 'dir. Buna göre

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{v''}{RT} \left[(p - p_0) + \frac{2\sigma}{r} \right] \quad (2.161)$$

olur.

İlgilenilen tüm hallerde, p gerçek buhar basıncıyla p_0 düzlem yüzeyin basıncı arasındaki $(p - p_0)$ farkı $2\sigma/r$ yanında küçüktür ve önemsenmeyebilir. Böylece,

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\sigma v''}{rRT} \quad (2.162)$$

ya da

$$r = \frac{2\sigma v''}{RT \ln \frac{p}{p_0}} \quad (2.163)$$

elde edilir ve bu yarıçaptaki bir sıvı damlası $P_e = p$ basıncındaki buharıyla dengededir. Buna karşılık bu denge kararlı değildir. Damlanın birkaç molekülünün tesadüfen buharlaşabildiği bir durumda damlanın yarıçapı azalır. O zaman buharın P_e gerçek basıncı değişmezse p buhar basıncı artar ve buharın basıncını geçer. Sistem dengede olmayacak ve damla buharlaşmaya devam edecektir. Diğer taraftan damla üzerine birkaç buhar molekülü yoğunlaşırsa, damlanın yarıçapı artacak ve buhar basıncı azalacaktır, buharın basıncı buhar basıncını geçecek ve damla büyümeye devam edecektir.

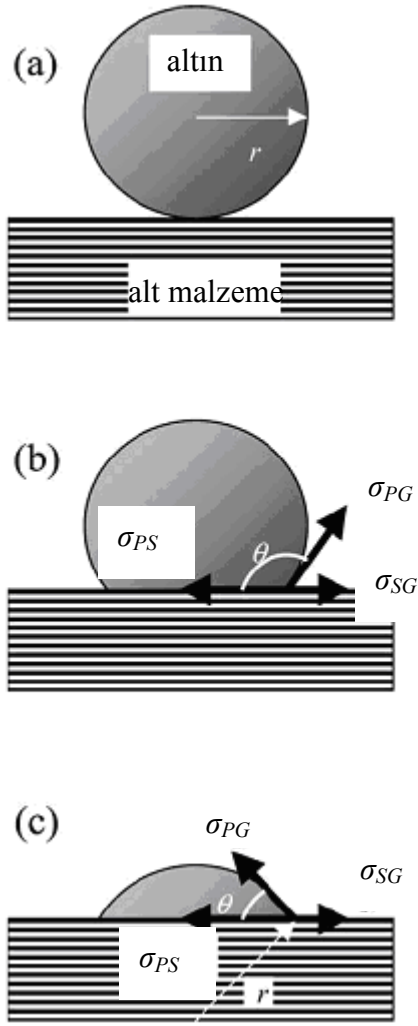
Yukarıda bahsedilen “Buharın P_e basıncı”, damlayı saran buharın damlaya etkidiği gerçek basınçtır. “ p buhar basıncı”, “buharın P_e basıncının” damlanın termodinamik dengede olması için alması gereken özel değeridir. [Sears ve Salinger, 2002]

BÖLÜM 3

NANOPARÇACIKLARIN TERMODİNAMIĞI

Nanoparçacıkların (NPs'in) faz kararlılığı, yüksek sıcaklıklarda mikrobirleştirme uygulamalarında büyük önem taşır [Henry,1998, Ukita ve ark., 2005]. Çünkü NPs'in faz kararlılığı yüksek yüzey alanı-hacim oranı nedeniyle bulk malzemelerden oldukça farklıdır. Bu uygulamalarda kullanıldığı gibi, NPs genellikle bir katı alt malzeme yüzeyi ile temas halindedir. Bu nedenle altın-alt malzeme arayüzünün altın NPs'in faz kararlılığına etkisinin anlaşılması, altın yüzeyinin etkisinin anlaşılması kadar önemlidir [Lee ve ark, 2007].

Bir metal-alt malzeme yüzey sisteminin homojen ve heterojen oluşu θ temas açısına bağlı olarak iki durumda belirlenir. Temas açısı, metalin yüzey gerilim vektörü (σ_{PG}) ile metal- alt malzeme yüzeyi arayüz gerilim vektörü (σ_{PS}) arasındaki açıdır. Şekil 3.1'de görüldüğü gibi şu durumlar mevcuttur. 3.1(a)'da $\theta = 180^\circ$ 'dir ve bu sistem homojen ya da hiç ıslanmayan sistem olarak adlandırılır. Şekil 3.1(b) ve 3.1(c)'de temas açısının $0^\circ < \theta < 180^\circ$ olduğu heterojen sistemler görülmektedir. Heterojen sistemleri, Şekil 3.1 (b)'deki ıslanmayan ($\theta > 90^\circ$) ve Şekil 3.1 (c)'deki ıslanan ($\theta < 90^\circ$) olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür.



Şekil 3.1 Homojen ve heterojen sistemlerde altın-katı alt malzeme yüzeylerinin şematik gösterimi ((a) homojen (hiç ıslanmayan), (b) heterojen (ıslanmayan) (c) heterojen (ıslanan))

3.1. Homojen Sistem

Bulk sistemi için, toplam Gibbs serbest enerjisi,

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma_{PG} dA \quad (3.1)$$

formunda yazılır. S , T , V , P , μ_i , n_i , σ_{PG} , A sırasıyla entropi, sıcaklık, hacim, basınç, kimyasal potansiyel, mol sayısı, yüzey gerilimi ve yüzey alanıdır. Yüzey geriliminde P

parçacık (katı ya da sıvı), G ise gaz durumunu gösterir. Böylece sıcaklık, basınç, kompozisyon ve yüzey alanı sabitlendiğinde, i bileşenin kimyasal potansiyeli,

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j,A} \quad (3.2)$$

şeklinde tanımlanır.

Eğer küçük bir parçacık düşünülürse, parçacık büyüklüğü azaldıkça, sabitlenmiş yüzey alanı artık geçerli değildir. İlk olarak, parçacığın küresel olduğu var sayılsın. Bu varsayım sıvı parçacıklar için geçerlidir. Yüzey alanının sadece parçacık büyüklüğüne bağlı olduğu küçük bir parçacık için, kimyasal potansiyel, parçacık büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Eğer küresel bir parçacığın yarıçapının r olduğu düşünülürse, yüzey alanının diferansiyeli ve parçacığın hacmi,

$$dA = 8\pi r dr \quad (3.3)$$

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad (3.4)$$

formlarında ifade edilirler. Denklem (3.3) ve denklem (3.4)'den yararlanarak,

$$dA = \frac{2}{r} dV \quad (3.5)$$

formu elde edilir. Bununla birlikte,

$$dV = \sum V_i dn_i \quad (3.6)$$

şeklini alır. V_i 'nin i bileşeninin molar hacim olduğu denklem (3.6), alaşım sistemleri için genel olarak geçerlidir. Sonuç olarak, NPs için, denklem (3.1),

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \left(\mu_i + \frac{2\sigma_{PG}V_i}{r} \right) dn_i \quad (3.7)$$

formunu alır. Böylece NPs'in kimyasal potansiyeli,

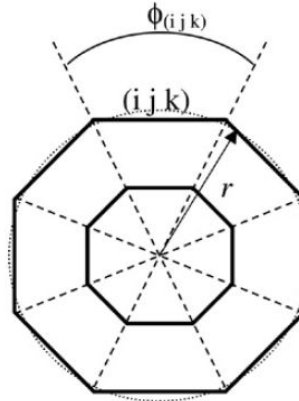
$$\mu'_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i + \frac{2\sigma_{PG}V_i}{r} \quad (3.8)$$

şeklinde verilir. [Tanaka ve Hara, 2001]

Eğer kristalize bir katı NP düşünülürse, fazla Gibbs enerjisi, yüzlerin, kenarların, köşelerin katkılarının toplamı olur. Fazla Gibbs enerjisine her katkının hesaplanmasının zorluğu nedeniyle, ortalama yüzey gerilimi kullanımı,

$$\bar{\sigma} = \left(\sum \sigma_j A_j + \sum \kappa_j L_j + \sum \xi_j \right) / \sum A_j \quad (3.9)$$

formunda, Rusanov tarafından önerilmiştir [Rusanov, 2005]. κ_j , L_j , ξ_j sırayla, kenar j 'nin fazla Gibbs enerjisi (çizgi gerilimi), kenar j 'nin uzunluğu ve köşe j 'deki fazla Gibbs enerjisi (nokta gerilimi)'dir. Samsonov, parçacık büyüklüğü azaltılıp, parçacık büyüklüğü kritik bir değerden az hale geldiğinde (yarıçapı 2-10 nm), ortalama yüzey geriliminin doğrusal bir şekilde azalacağını önerdi [Samsonov ve ark., 2003]. Buna uygun olarak, parçacık büyüklüğü, bu kritik değerden büyük olduğunda, ortalama yüzey gerilimi makroskopik bir değere ulaşır; örneğin, parçacık boyutu ortalama 5nm'den büyükse, köşelerin ve kenarların katkısı ihmal edilebilir. Şekil 3.2'de gösterildiği gibi, (ijk) yüzünün yüzey alanının parçası (A_{ijk}) toplam yüzey alanına $(\sum A_{ijk})$ göre parçacık büyüklüğünden bağımsızdır.



Şekil 3.2. Bir katı nanoparçacığın şematik gösterimi

Buna uygun olarak yüzey alanı basitçe r^2 ile doğru orantılıdır (r , aynı hacme sahip küresel parçacık olarak varsayılan katı parçacığın yarıçapıdır ve toplam yüzey alanının diferansiyeli rdr ile doğru orantılıdır). Sonuç olarak, katı NPs kimyasal potansiyeli,

$$\sigma_{PG} = \sum \left(\sigma_{(ijk)} \frac{A_{(ijk)}}{\sum A_{(i'j'k')}} \right) \quad (3.10)$$

formu ile ifade edilebilir. Ancak bu durumda σ_{PG} 'nin, katı NP'nin ortalama yüzey gerilimi olduğu söylenmelidir. σ_{ijk} , A_{ijk} yüzey alanına sahip (ijk) yüzünün yüzey gerilimini temsil eder. Bir katının yüzey geriliminin, yüzey yöneliminden etkilendiği dikkate alınmasına rağmen, anizotropik yüzey geriliminin hesaba katılması neredeyse olanaksızdır. Deneysel olarak katı metallerin anizotropik yüzey gerilimini araştırmak için bir teknik bulunmamaktadır. Dahası teorik hesaplamaların sonuçları deneysel değerlerin %40-60'ı civarındadır [Wan ve ark., 1999, Shim ve ark., 2002]. Bu nedenle bu çalışmada her yüzün sırasıyla yüzey geriliminin anlatılması yerine, ortalama yüzey gerilimi kullanılmıştır. Çeşitli testler kullanılarak yapılan yüzey gerilim veri tahminlerinin hesaplarında, görece büyük NPs'in (yarıçapları 5nm'den büyük) ölçülen erime sıcaklıklarını hesaplananlarla karşılaştırarak bulunan bir düzeltme faktörü c tanımlanmıştır,

$$\sigma_{PG} = c \times \sigma_{PG, \text{Exp}} \quad (3.11)$$

Düzeltilme faktörü, şekilden, yüzey geriniminden ve yüzey gerilim ölçümlerinin belirsizliğinden gelen etkiler içerir. Düzeltme faktörü, parçacık boyutuyla birlikte NPs şeklinin değişmesiyle birlikte değişebilir. Parçacık orijinal şeklini korursa, her yüz için gerinimin parçacık büyüklüğüne bağlı olmayacağı varsayılabilir. Parçacık büyüklüğü bir kritik değerden küçükse, ortalama yüzey gerilimi, kenarların ve köşelerin fazla enerjisi nedeniyle değişebilir [Tolman, 1949].

3.2 Heterojen Sistem

Katı alt malzeme yüzeyi üzerinde bir parçacık için, iki arayüz göz önünde bulundurulmalıdır: Eğri parçacık-gaz (PG) arayüzü ve düz parçacık-alt malzeme yüzeyi (PS) arayüzü. Bir parçacığın yüzey alanı ve bir parçacıkla katı alt malzeme yüzeyi arasındaki arayüz alanı,

$$A_{PG} = 2\pi r^2(1 - \cos \theta) \quad (3.12)$$

$$A_{PS} = \pi r^2 \sin^2 \theta \quad (3.13)$$

formlarında verilirler. Burada θ , parçacık ve alt malzeme yüzeyi arası temas açısıdır. Buna göre son iki denklemin diferansiyelleri,

$$dA_{PG} = 4\pi r(1 - \cos \theta)dr \quad (3.14)$$

$$dA_{PS} = 2\pi r \sin^2 \theta dr \quad (3.15)$$

şeklini alırlar. Temas açısı 180° olduğunda denklem (3.14), denklem (3.3) halini alır. Parçacığın hacmi ve hacmin diferansiyeli,

$$V = \frac{\pi}{4} r^3 \left[3(1 - \cos \theta) - \frac{1}{3}(1 - \cos 3\theta) \right] dr \quad (3.16)$$

$$dV = \frac{3}{4} \pi r^2 \left[3(1 - \cos \theta) - \frac{1}{3}(1 - \cos 3\theta) \right] dr \quad (3.17)$$

formlarını alırlar. Son denklem temas açısı 180° olduğunda, denklem (3.4)'e eşittir. Denklem (3.14) ve (3.17)'den yararlanarak,

$$dA_{PG} = C_1 \frac{dV}{r} \quad (3.18)$$

elde edilir. Benzer şekilde Denklem (3.15) ve (3.17)'den

$$dA_{PS} = C_2 \frac{dV}{r} \quad (3.19)$$

formu bulunur. Burada

$$C_1 = \frac{16(1 - \cos \theta)}{9(1 - \cos \theta) - (1 - \cos 3\theta)} \quad (3.20)$$

$$C_2 = \frac{8 \sin^2 \theta}{9(1 - \cos \theta) - (1 - \cos 3\theta)} \quad (3.21)$$

şeklindedir. Sonuç olarak, hem eğri yüzeye, hem de parçacık-alt malzeme arayüzeyine sahip olan NPs için Gibbs enerji değişimi,

$$\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i + \sigma_{PG} dA_{PG} + \sigma_{PS} dA_{PS} \\ &= -SdT + VdP + \sum_i \left(\mu_i + \frac{C_1 \sigma_{PG} V_i}{r} + \frac{C_2 \sigma_{PS} V_i}{r} \right) dn_i \end{aligned} \quad (3.22)$$

formunda yazılabilir. Böylece NPs'in katı alt malzeme yüzeyi üzerindeki kimyasal potansiyeli,

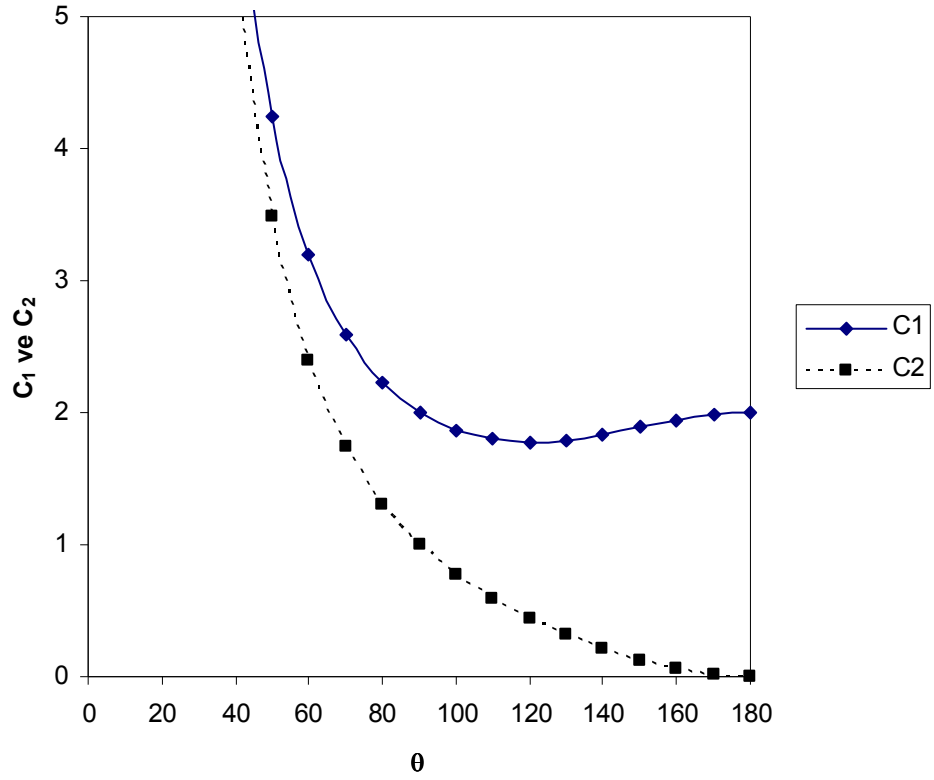
$$\mu'_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \mu_i + \frac{C_1 \sigma_{PG} V_i}{r} + \frac{C_2 \sigma_{PS} V_i}{r} \quad (3.23)$$

şeklinde yazılabilir. Tablo 3.1 değerleri kullanılarak çizilen şekil 3.3, C_j ve θ arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Temas açısı 180° olduğunda, C_1 'in değeri 2, C_2 değeri sıfırdır. Bu durumda denklem (3.23), denklem (3.8)'e eşittir: Yani sistem homojendir.

Tablo 3.1 C_1 ve C_2 'nin θ açısına göre değişimi.

θ (°)	C_1	C_2
10	88.2108	87.5407
20	22.5625	21.8822
30	10.4174	9.7195
40	6.1811	5.4581
50	4.2371	3.4803
60	3.2000	2.4000
70	2.5957	1.7417
80	2.2269	1.3068
90	2.0000	1.0000
100	1.8661	0.7710
110	1.7977	0.5914
120	1.7778	0.4444
130	1.7940	0.3204
140	1.8355	0.2147
150	1.8903	0.1266
160	1.9449	0.0586
170	1.9851	0.0151
180	2.0000	0.0000

Sonuç olarak parçacık ve alt malzeme yüzeyi arasındaki arayüz gerilimi (σ_{PS}), kimyasal potansiyel değişimine, parçacık büyüklüğü ve temas açısının fonksiyonu olarak katkı sağlar. Şekil 3.1'den, temas açısı azaldıkça, önce C_1 'in biraz azaldığı, 120°'de dönüp dik bir şekilde arttığı bulunur. Temas açısı 90°'den 50°'ye düşerken, yüzey geriliminin kimyasal potansiyele katkısı neredeyse ikiye katlanır. Dahası temas açısı düştükçe C_2 değeri C_1 değerini yakalar. Temas açısı 90° iken C_2 , C_1 'in sadece yarısıdır. Fakat temas açısı 40-50°nin altına düştüğünde, arayüzün kimyasal potansiyele etkisi, yüzeyinkiyle neredeyse aynı olur. Buna uygun olarak arayüzün kimyasal potansiyele etkisinin temas açısı azaldıkça yükselmesi beklenir.



Şekil 3.3. C_1 ve C_2 'nin temas açısı θ 'ya bağlılığı.

Bu hesaplamada, termodinamik ve termo fiziksel özelliklerin parçacık büyüklüğünden bağımsız olduğu ve NPs'in toplam sayısının sabit olduğu varsayıldı. Bu tip örneklerde, 1336 K'de erime sırasında altın parçacıklarının yarıçaplarının %1.8 arttığı öngörülür [Lee ve ark., 2005]. Bu hesaplamalar sıvı ve katı yarıçaplar, sıvı ve katı hacimler ele alınarak yapıldığında,

$$r_L = r_s \left(\frac{V_L}{V_S} \right)^{1/3}$$

$$r_L = r_s \left(\frac{1.02582 \times 10^{-5} + 7.797 \times 10^{-10} \times 1336}{1.07109 \times 10^{-5}} \right)$$

$$r_L = 1.01799 r_s$$

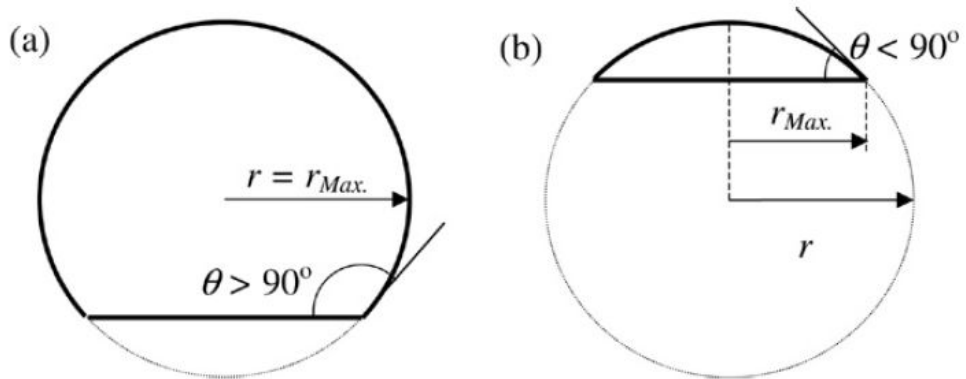
$$\Delta r = 0.01799\% \cong \%1.8 \quad (3.24)$$

yaklaşık %1.8 değeri bulunmuş olur. Denklem 3.24'e göre yüzey ve arayüz alanları ise %3.63 değişmiştir. NPs için yüzey gerilimi bulk malzemeden değişik değerler alabilir. Ancak yüzey gerilimi değişimini değerlendirmek için daha fazla deneysel veriye ihtiyaç vardır. Ayrıca, parçacık ve katı alt malzeme yüzeyi arasındaki arayüz gerilimi,

$$\sigma_{PS} = \sigma_{SG} - \sigma_{PG} \cos \theta \quad (3.25)$$

formundaki Young bağıntısı kullanılarak hesaplanabilir. Böylece katı parçacıkların kimyasal potansiyeli, bunlara karşılık gelen sıvı parçacıkların kimyasal potansiyeli ile aynı olduğundan erime sıcaklığı hesaplanabilir.

Metalik NPs bir alt malzeme yüzeyine iyi ıslanabilirlik gösterdiğinde ($\theta < 90^\circ$) deneylerde araştırıldığı üzere, alt malzeme yüzeyi üzerindeki altın NPs büyüklüğü eğrilik yarıçapından küçüktür ve $r_{Max} = r \sin \theta$ formundan bulunur. Şekil 3.4'te düzlemsel katı alt malzeme yüzeyi üzerindeki bir nanoparçacığın görünür maksimum yarıçapları gösterilmiştir [Lee ve ark., 2005].



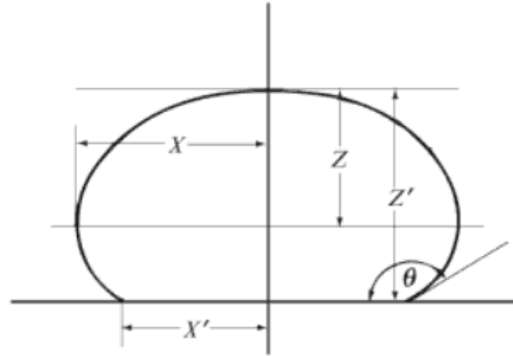
Şekil 3.4. Düzlemsel katı alt malzeme yüzeyi üzerindeki bir nanoparçacığın görünür maksimum yarıçapları ((a) $\theta > 90^\circ$, (b) $\theta < 90^\circ$).

3.3. Saf Metalik Nanoparçacıkların İncelenmesinde Kullanılan Deneysel Metotlar

Saf sıvı metallerin yüzey gerilimleri ve temas açıları üzerine birçok deneysel çalışma yapılmaktadır. Bunlardan en önemlileri sapsız damla, sınırlandırılmış damla ve levitasyon metodları sırasıyla aşağıda açıklanacaktır.

3.3.1. Sapsız Damla Metodu (*Sessile Drop Method*)

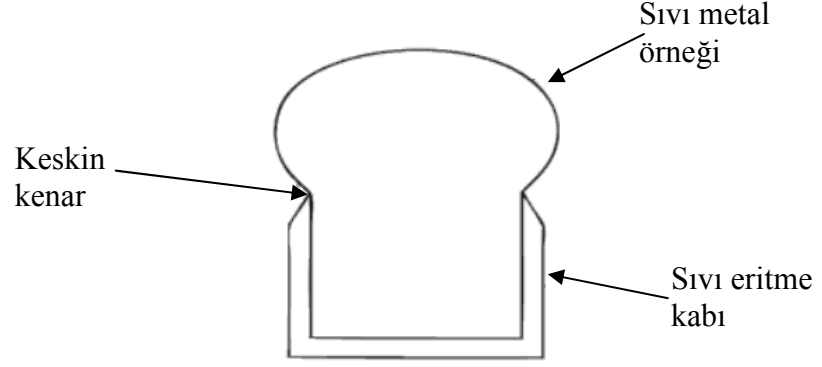
Sapsız Damla Metodu'nun avantajı, görece basit deney donanımı ve kontrol altındaki atmosferde damlacığın kolayca sabitlenmesidir. Bu metotta kullanılan alt malzeme yüzeyi, erimiş damlacıkla reaksiyona girmeyen bir seramiktir. Şekil 3.5'te dijital kamera ile çekilmiş bir damlacığın profili gösterilmektedir ve hacim kısmi integral ile hesaplanır. Bu metodun problemi eş-eksenli simetrideki belirsizliğin derecesi ve gerçek ölçülerde kaydedilen görüntünün büyütülmesidir. Bu sebeple, hacim hesabını düzeltmek için iki eksensel çekim yapılmalı ve bilinen şekil ve ölçülerdeki bir referans örneği kullanarak iyi kalibrasyon yapılmalıdır.



Şekil 3.5. Sapsız damla metodunda kullanılan sıvı metal örneğinin profili.

Sapsız damla metodunun modifiye edilmiş bir diğer hali de sınırlandırılmış damla metodudur ve bu metotta, Şekil 3.6'da gösterildiği gibi keskin kenarlı, silindirik bir maden eritme kabı kullanılır.

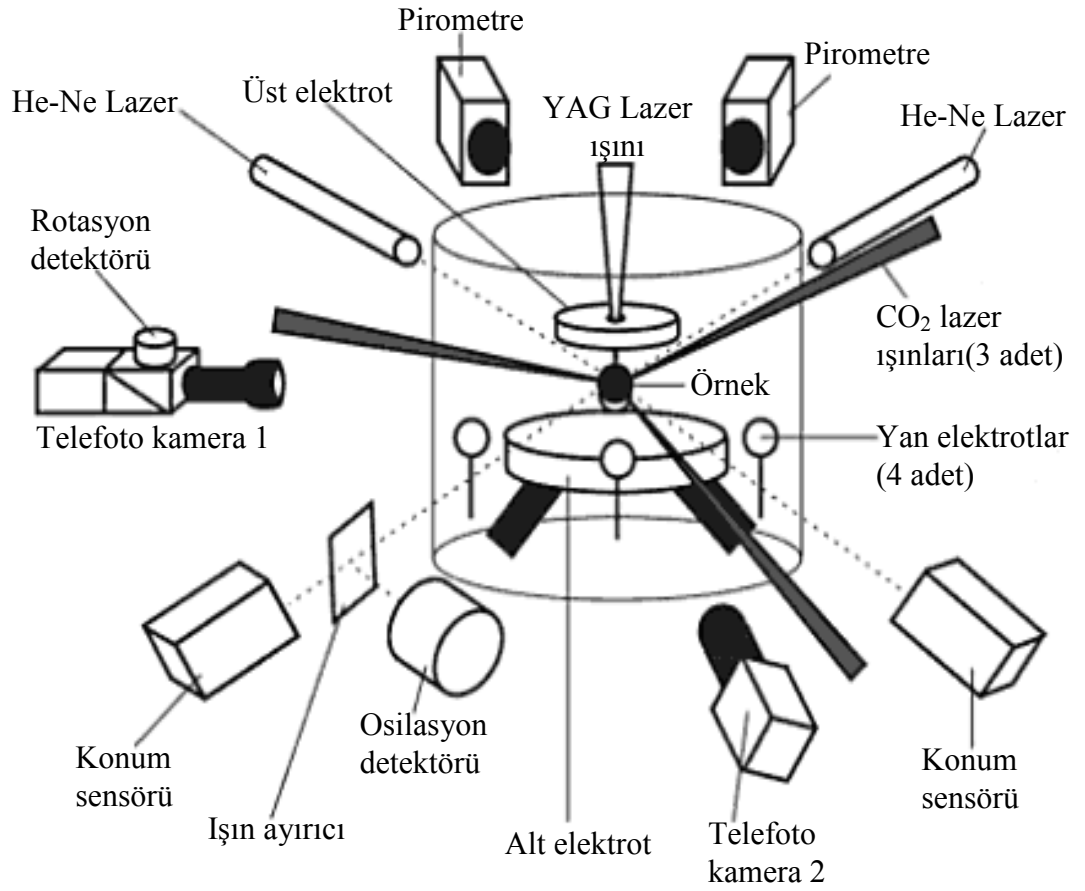
Bu metodun hacim bulmada bazı avantajları vardır. Ekstra hacimli örnek eriyik, maden eritme kabı içindedir. Kenardaki dışbükey şeklin eş-eksenli olması beklenir ve hacim ölçümü, maden eritme kabı içindeki ve dışbükey kısmın hacminin toplanmasıyla görece kolaydır. Ancak büyütme sorunu burada da vardır.



Şekil 3.6. Sınırlandırılmış damla metodunda kullanılan sıvı metal örneğinin profili.

3.3.2. Levitasyon Metodu

Levitasyon metotları, levitasyon kuvvetinin çeşidine göre sınıflandırılır. Örneğin; elektromanyetik, elektrostatik, akustik ve aerodinamik levitasyon kuvvetleri vardır. Yukarıda bahsedilen önceki iki metot vakum içinde mümkündür. Şekil 3.7, elektrostatik levitasyonun bir örneğini göstermektedir. Levitasyon metotlarında, levitasyonun ve hesaplamaların kolay olması için damlacık küresel olmalıdır. Metodun avantajı alt malzemeye ihtiyaç olmamasıdır. Temel problemi ise sadece optik termometre kullanılabildiğinden sıcaklıktaki belirsizliktir. Ayrıca damlacığın titreşimi ve pozisyonundaki değişimler hacmin belirlenmesini güçleştirir. Bu sıkıntıları gidermek için sıcaklık saf metaller için erime sıcaklığında kalibre edilir ve birçok fotoğrafın hacim ölçümleri ortalaması kullanılır. [Fukuyama ve Waseda, 2009]



Şekil 3.7. Termo-fiziksel özelliklerin ölçümleri için kullanılan elektrostatik levitasyon metodunun şematik gösterimi.

BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tezde saf metalik NPs'in faz kararlılığı üzerine hesaplamalar yapılmıştır. Örnek malzeme olarak altın NPs seçilmiştir. Bununla birlikte alt malzeme yüzeyi olarak grafit kullanılmıştır. Bu hesaplamalarda, NP büyüklüğünün erime davranışına etkisi, görünür temas açısının erime davranışına etkisi ve modelin bir kritik büyüklükten daha küçük NPs'e uygulanabilirliği araştırılmıştır. Ayrıca yüzey geriliminin sıcaklıkla değişimi gösterilmiştir.

4.1. Yüzey geriliminin sıcaklıkla değişimi

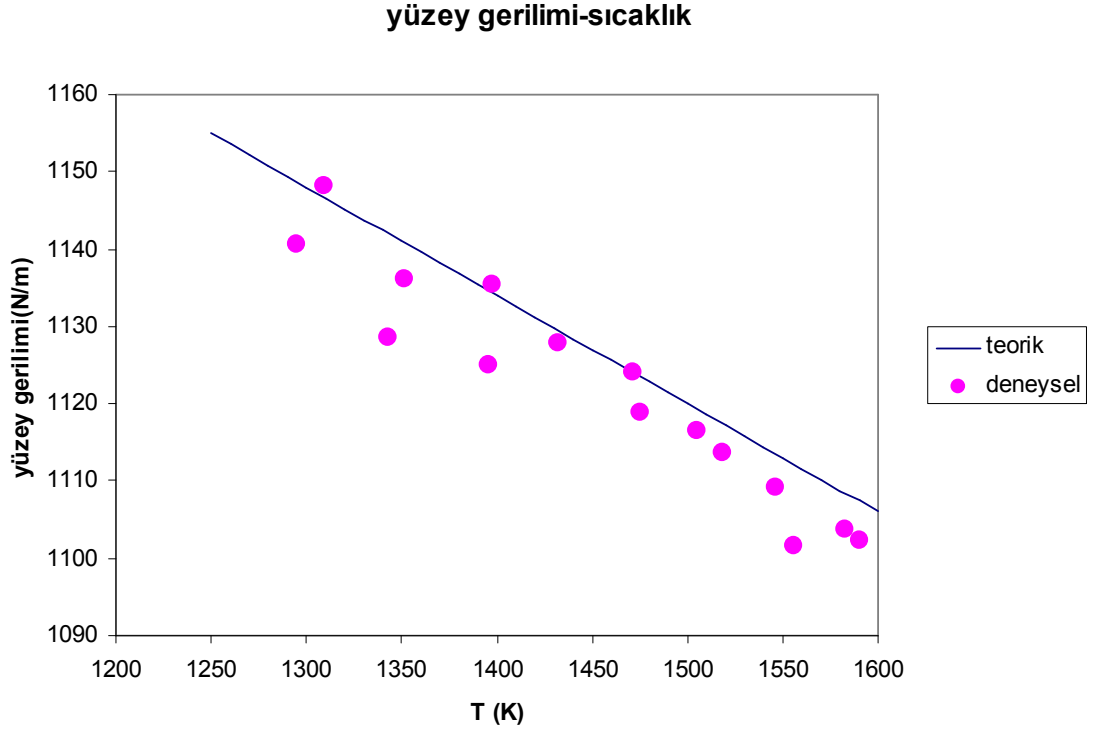
Yüzey geriliminin sıcaklığa bağlı değişiminin incelenmesi NPs ile yapılan çalışmalarda önemli bir göstergedir. Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda Lee ve arkadaşları tarafından [Lee ve ark., 2005] sıvı altının yüzey geriliminin sıcaklığa bağlılığı

$$\sigma_{Au,s} = 1.33 - 1.4 \times 10^{-4} T \quad (4.1)$$

denklemleri ile, Murr tarafından yapılan çalışmada ise [Murr, 1975] katı altın için

$$\sigma_{Au,k} = 1.947 - 0.43 \times 10^{-3} T \quad (4.2)$$

denklemleri ile verilmiştir. Sıvı altın için Denklem (4.1) kullanılarak elde edilen değerlerin deneysel sonuçları [Lee ve ark., 2005] ile karşılaştırılması Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1. Sıvı altın NP yüzey geriliminin sıcaklığa bağlı değişimi.

Bu tezdeki hesaplamalarda grafit alt malzeme yüzeyi üzerindeki altın NPs'in yüzey gerilimleri incelenmiştir. Bu nedenle grafit yüzey geriliminin sıcaklığa bağlılığı için Rhee tarafından [Rhee, 1972] verilen

$$\sigma_c = 1.174 - 1.3 \times 10^{-4} T \quad (4.3)$$

denklemini kullanılmıştır.

Hesaplamalarımızda kullandığımız altının sıvı fazındaki molar hacim

$$V_s = 1.02582 \times 10^{-5} + 7.797 \times 10^{-10} T \quad (4.4)$$

ve katı fazındaki molar hacim için

$$V_k = 1.07109 \times 10^{-5} \quad (4.5)$$

ifadeleri Iida ve Guthrie'den [Iida ve Guthrie, 1993] alınmıştır.

4.2. Grafit yüzey üzerine yerleştirilen altın NP'nin büyüklüğüne bağlı erime sıcaklığının tayini

Grafit yüzey üzerine yerleştirilen altın NPs için Şekil 3.1(a)'da verilen homojen sistem modeli ele alınarak, Denklem (4.1), (4.2), (4.4), (4.5), $\theta = 180^\circ$, $C_1 = 2$, $C_2 = 0$ değerleri ile birlikte Denklem (3.23) kullanılarak sıvı ve katı yüzey enerji katkısı olarak

$$G_{hesaplanan}^s = \frac{2.729 \times 10^{-5}}{r} - \frac{7.983 \times 10^{-10} T}{r} - \frac{2.18 \times 10^{-13} T^2}{r} \quad (4.6)$$

ve

$$G_{hesaplanan}^k = \frac{4.171 \times 10^{-5}}{r} - \frac{9.211 \times 10^{-9} T}{r} \quad (4.7)$$

denklemleri hesaplandı.

$G_{hesaplanan}^k$ denklemi, $c = 1.05$ düzeltme faktörü ile çarpıldığında

$$G_{hesaplanan(2)}^k = \frac{4.379 \times 10^{-5}}{r} - \frac{9.672 \times 10^{-9} T}{r} \quad (4.8)$$

ve $G_{hesaplanan}^s$ denkleminde $c = 1.00$ düzeltme faktörü için

$$G_{hesaplanan(2)}^s = \frac{2.729 \times 10^{-5}}{r} - \frac{7.983 \times 10^{-10} T}{r} - \frac{2.18 \times 10^{-13} T^2}{r} \quad (4.9)$$

elde edilir.

Elde edilen denklemler Hassam tarafından [Hassam, 1990] hesaplanan aşağıdaki denklemler ile karşılaştırıldı.

$$\begin{aligned}
G_{Au}^s = & \left(-3352 + \frac{2.729 \times 10^{-5}}{r} \right) + \left(215.885 - \frac{7.983 \times 10^{-10}}{r} \right) T - \\
& 40.73T \ln(T) + \left(0.0128756 - \frac{2.18 \times 10^{-13}}{r} \right) T^2 - 2.535266 \times 10^{-6} T^3 + \\
& 846.536T^{-1} - 7.069217 \times 10^9 T^{-3} - 3.5899325 \times 10^{-21} T^7
\end{aligned} \quad (4.10)$$

$$\begin{aligned}
G_{Au}^k = & \left(-15745 + \frac{4.380 \times 10^{-5}}{r} \right) + \left(225.142 - \frac{9.672 \times 10^{-9}}{r} \right) T - \\
& 40.73T \ln(T) + 0.0128756T^2 - 2.535266 \times 10^{-6} T^3 + 846.536T^{-1} - \\
& 7.069217 \times 10^9 T^{-3}
\end{aligned} \quad (4.11)$$

Karşılaştırma sonucunda yüzey katkılarının aynı olduğu görüldü.

Denklem (4.10) ve (4.11)'de verilen Gibbs enerji formları minimize edilmesi ile

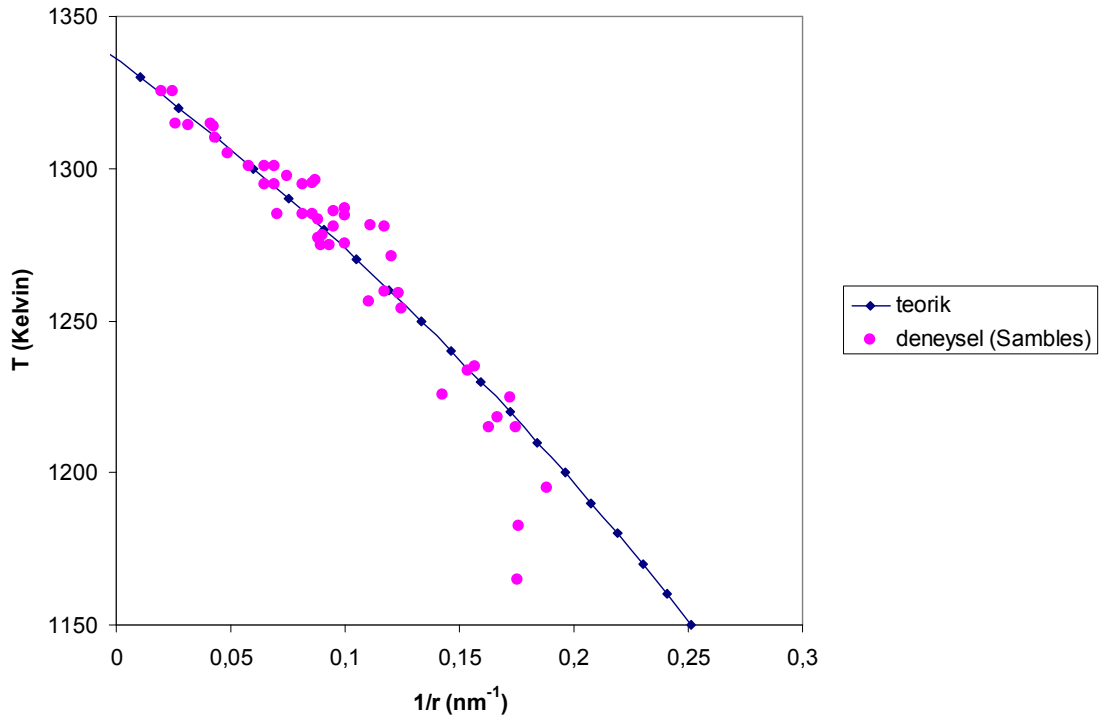
$$G_{Au}^s - G_{Au}^k = 0 \text{ 'dan}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{9.257T + 3.59 \times 10^{-21} T^7 - 12393}{-1.651 \times 10^{-5} + 8.87 \times 10^{-9} T - 2.18 \times 10^{-13} T^2} \quad (4.12)$$

denklemini elde edildi ve yarıçapın tersine ($1/r$) bağlı erime sıcaklığı hesaplanarak Tablo 4.1 ve Şekil 4.2'de verildi.

Tablo 4.1. Yüzeý gerilimi, molar hacim, yüzeý katkısı ve $1/r$ 'nin sıcaklığa baęlı hesaplanan deęerleri.

T (K)	Yüzeý Gerilimi (N/m)			Molar Hacim (m^3/mol)		Yüzeý Katkısı (J)		$1/r$ (nm^{-1})
	$\sigma_{Au,s}$	$\sigma_{Au,k}$	σ_c	$V_{Au,s}$	$V_{Au,k}$	sıvı	katı	
1150	1.1690	1.5251	1.025	1.11549×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.60801×10^{-5}	3.26709×10^{-5}	0.251127
1160	1.1676	1.5206	1.023	1.11627×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.60670×10^{-5}	3.25742×10^{-5}	0.240721
1170	1.1662	1.5161	1.022	1.11704×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.60540×10^{-5}	3.24775×10^{-5}	0.230038
1180	1.1648	1.5116	1.021	1.11782×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.60408×10^{-5}	3.23808×10^{-5}	0.219066
1190	1.1634	1.5071	1.019	1.11860×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.60277×10^{-5}	3.22840×10^{-5}	0.207794
1200	1.1620	1.5026	1.018	1.11938×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.60145×10^{-5}	3.21873×10^{-5}	0.196211
1210	1.1606	1.4980	1.017	1.12016×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.60012×10^{-5}	3.20906×10^{-5}	0.184302
1220	1.1592	1.4935	1.015	1.12094×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.59880×10^{-5}	3.19939×10^{-5}	0.172055
1230	1.1578	1.4890	1.014	1.12172×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.59746×10^{-5}	3.18972×10^{-5}	0.159455
1240	1.1564	1.4845	1.013	1.12250×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.59612×10^{-5}	3.18004×10^{-5}	0.146487
1250	1.1550	1.4800	1.012	1.12328×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.59478×10^{-5}	3.17037×10^{-5}	0.133136
1260	1.1536	1.4755	1.010	1.12406×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.59344×10^{-5}	3.16070×10^{-5}	0.119383
1270	1.1522	1.4709	1.009	1.12484×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.59209×10^{-5}	3.15103×10^{-5}	0.105212
1280	1.1508	1.4664	1.008	1.12562×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.59073×10^{-5}	3.14136×10^{-5}	0.090603
1290	1.1494	1.4619	1.006	1.12640×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.58937×10^{-5}	3.13169×10^{-5}	0.075537
1300	1.1480	1.4574	1.005	1.12718×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.58801×10^{-5}	3.12201×10^{-5}	0.059991
1310	1.1466	1.4529	1.004	1.12796×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.58664×10^{-5}	3.11234×10^{-5}	0.043944
1320	1.1452	1.4484	1.002	1.12874×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.58527×10^{-5}	3.10267×10^{-5}	0.027370
1330	1.1438	1.4439	1.001	1.12952×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.58389×10^{-5}	3.09300×10^{-5}	0.010244
1340	1.1424	1.4393	1.000	1.13030×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.58251×10^{-5}	3.08333×10^{-5}	-0.007460
1350	1.1410	1.4348	0.999	1.13108×10^{-5}	1.07109×10^{-5}	2.58112×10^{-5}	3.07365×10^{-5}	-0.025773



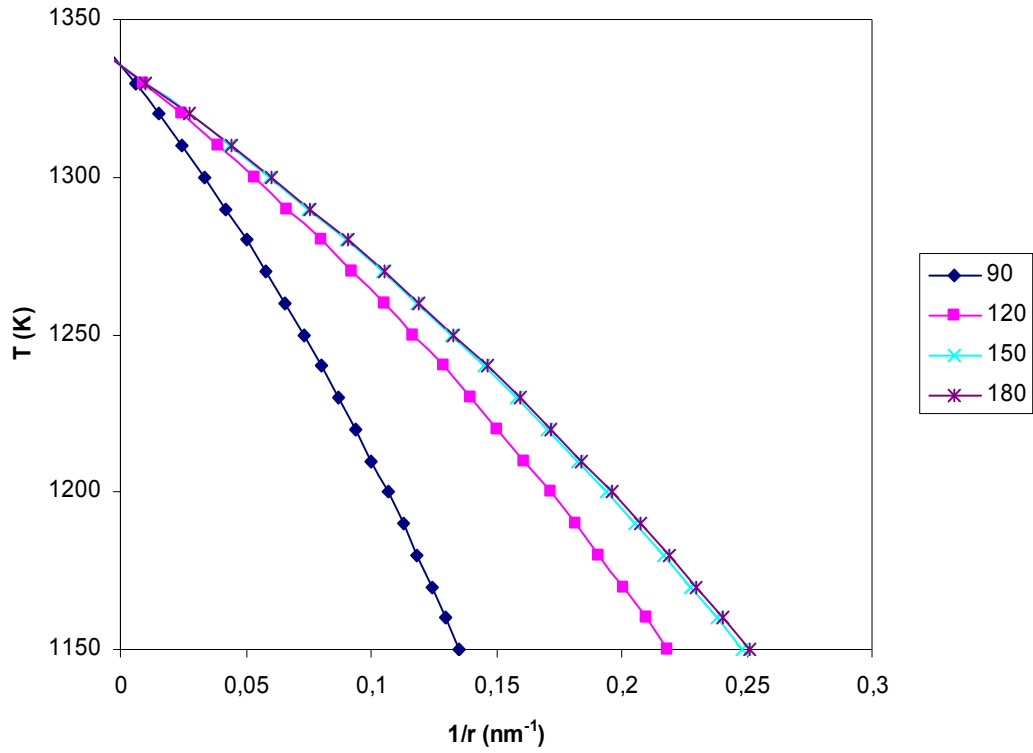
Şekil 4.2.Homojen altın NPs'in büyüklüğüne bağlı olarak erime sıcaklığının değişimi.

Grafikten de görüldüğü gibi hesaplanan sonuçlar, deneysel verilerle [Sambles, 1971] karşılaştırılmıştır. Hesaplanan değerler, Sambles'in NP büyüklüğünün (5-50) nm. arasındaki deneysel ölçümleriyle uyumludur. Ayrıca grafikten NP büyüklüğünün azalmasıyla erime sıcaklığının düştüğü görülmektedir. 5 nm.'den küçük parçacıklar için hesaplanan değerlerle deneysel değerler arasındaki uyumsuzluğun nedeni, parçacığın küçülmesiyle birlikte kristal NPs'in şekil değiştirmesi olabilir. Çok küçük bir altın NP'nin toplam kimyasal potansiyelini minimize etmek için şeklini değiştirdiği düşünülebilir. Çünkü kenarların ve köşelerin etkisi parçacık boyutu küçüldükçe daha önemli hale gelir [Lee ve ark., 2007].

4.3. Altın NP'nin alt malzeme yüzeyi ile görünür temas açısının erime davranışına etkisi

Görünür temas açısının 4 farklı değeri için (90°, 120°, 150°, 180°), erime sıcaklığının parçacık büyüklüğüne göre değişimi hesaplanmış ve Şekil 4.3'te verilmiştir. Grafik dikkatle incelendiğinde, görünür temas açısının 150° ve 180° değerleri için erime sıcaklıklarının çok yakın olduğu gözlemlenmiştir. Bu ise 180°'ye yakın temas

açılarında heterojen ve homojen sistemlerin erime sıcaklıklarının hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir. Görünür temas açısı 180° 'den uzaklaştıkça, erime sıcaklığındaki düşüş hızlanır.



Şekil 4.3. Altın NP'nin temas açısına bağlı olarak erime sıcaklığının değişimi.

4.4. Sonuç

Bu tez çalışmasında, saf metalik NPs'in faz kararlılığı araştırıldı ve NP (altın) büyüklüğünün ve alt malzeme yüzeyinin (grafit) NP'nin erime sıcaklığına etkisi termodinamik hesaplamalar kullanılarak incelendi. Kullanılan modelde, NP büyüklüğünün 3 nm'den geniş değerleri için hem NP yüzeyinin etkisi hem de NP alt malzeme arayüzünün etkisi aynı anda gösterildi. NP alt malzeme arayüzünün kimyasal potansiyele etkisinin temas açısı azaldıkça yükseldiği görüldü. Grafit alt malzeme üzerindeki altın NPs'in büyüklüğü azaldıkça erime sıcaklığının düştüğü gösterildi. Altın NP-grafit alt malzeme temas açısı azaldıkça erime sıcaklığının da azaldığı hesaplandı.

Bu alışma güncel bir araştırma konusu olduğundan değişik malzemelere de uygulanmasının faydalı olacağı kanısındaız.

KAYNAKLAR

- Baletto F., Ferrando R., 2005, *Rev. Modern Phys.* **77** 371–423.
- Barnard A.S., Lin X.M., Curtiss L.A., 2005, *J. Phys. Chem.* **B 109** 24465–24472.
- Blackman M., Curzon A. E., 1959, *Structure and Properties of Thin Films*, 217, Wiley and Sons
- Boiko B. T., Pugachev A. T., Bratsykhin V.M., 1969, *Soviet Phys. Solid St.*, **10** 2832
- Buffat Ph., Borel J.-P., 1976, *Phys. Rev. A.* **13** 2287–2298.
- Castro T., Reifengerger R., Choi E., Andres R.P., 1990, *Phys. Rev.* **B 42** 8548–8556.
- Coombes C. J., 1972, *J. Phys F: Metal Phys.*, **2** 441
- Couchaman P.R., Jesser W.A., 1977, *Nature* **269** 481–483.
- Dezellus O., Eustathopoulos N., 1999, *Scr. Mater.* **40** 1283–1288.
- Dick K., Dhanasekaran T., Zhang Z.Y., Meisel D., 2002, *J. Amer. Chem. Soc.* **124** 2312–2317.
- Ding F., Rosen A., Curtarolo S., Bolton K., 2006, *Appl. Phys. Lett.* **88** 133110.
- Eustathopoulos N., 1980, Pique D., *Scr. Metall.* **14** 1291–1296.
- Fukuyama H., Waseda Y., 2009, *High-Temperature Measurements of Materials*, Springer
- Gladkich N. T., Niedermayer R., Spiegel K., 1966, *Phys. Stat. Solid* **15** 181
- Guisbiers G., Wautelet M., 2006 *Nanotechnology* **17** 2008.
- Hanszen K.J., *Z. Phys.*, 1960, **157** 523–553.
- Hassam S., Agren G.J., Gauneescard M., 1990, *J.P. Bros, Metall. Trans. A* **21** 1877–1884.
- Henry C.R., 1998, *Surf. Sci. Rep.* **31** 231–325.
- Heyraud J.C., Metois J.J., 1980, *Acta Metall.* **28** 1789–1797.
- Iida T., Guthrie R.I.L., 1993, *The Physical Properties of Liquid Metals*, Oxford Science Publications, **71**, 134.
- Jesser W.A., Shneck R.Z., Gile W.W., 2004, *Phys. Rev.* **B 69** 144121, 1–13.
- Kirkwood J. G., Buff F. P., 1949, *ibid.*, **17** 338.
- Kumikov V.K., Khokonov Kh.B., 1983, *J. Appl. Phys.* **54** 1346–1350.
- Laaksonen A., McGraw R., 1996, *Europhys. Lett.* **35** 367.

- Lee J., Ishimura H., Tanaka T., 2006, *Scr. Mater.* **54** 1369–1373.
- Lee J., Nakamoto M., Tanaka T., 2005, *J. Mater. Sci.* **40** 2167–2171.
- Lee J., Tanaka T., Seo K., Hirai N., Lee J.G., Mori H., 2006, *Rare Metals* **25** 469–472.
- Lee J.G., Lee J., Tanaka T., Mori H., 2006, *Phys. Rev. Lett.* **96** 075504.
- Lee J.G., Lee J., Tanaka T., Mori H., Penttila K., 2001, *JOM* **57** (3), 56–59.
- Lee J.G., Mori H., 2004, *Philos. Mag.* **84** 2675–2686.
- Lee J., Tanaka T., Lee J.G., Mori H., 2007, *CALPHAD* **31** 105–111.
- Lynden-Bell R.M., Wales D.J., 1994, *J. Chem. Phys.* **101** 1460–1476.
- Murr L.E., 1975, *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley Publishing Company, London, 124.
- Park J., Lee J., 2008, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **32** 135–141
- Pawlow P., 1909, *Z. Phys. Chem.* **65** 1–35.
- Pocza J. F., Barna A., Barna P.B., 1969, *J. Vac. Sci. Tech.* **6** 472
- Reiss H., Wilson I.B., 1948, *J. Colloid Sci.* **3** 551–561.
- Rhee S.K., 1972, *J. Amer. Ceram. Soc.* **55** 300–303.
- Rusanov A.I., 2005, *Surf. Sci. Rep.* **58** 111–239.
- Sambles J.R., *Proc. R. Soc. Lond.*, 1971, **A 324** 339–351.
- Sambles J. R., Skinner L. M., Lisgarten N. D., 1970, *Proc. R. Soc. Lond.* **A 318** 507
- Samsonov V.M., Bazulev A.N., Sdobnyakov N.Yu., 2003, *Russ. J. Phys. Chem.* **77** S158–S162.
- Sears F., Salinger G., 2002, *Termodinamik Kinetik Kuram ve İstatistik Termodinamik, Literatür Yayınları*
- Shim J.H., Lee B.J., Cho Y.W., 2002, *Surf. Sci.* **512** 262–268.
- Takagi M., 1954, *J. Phys. Soc. Japan* **9** 359–363.
- Tanaka T., Hara S., 2001, *Z. Metallkd.* **92** 1236–1241.
- Tanaka T., Hara S., 2001, *Z. Metallkd.* **92** 467–472.
- Thoma M., 1930, *Z. Phys.* **64** 224
- Thomson W., 1870, *Proc. Roy. Soc. Edinb.* **7** 63
- Thomson J. J., 1888, *Applications of Dynamics to Physics and Chemistry*, p. 262, Londra: Mcmillan and Co.
- Tolman R.C., 1949, *J. Chem. Phys.* **17** 333–337.

Ukita Y., Tateyama K., Segawa M., Endo Y., Gotoh H., Oosako K., 2005, 11th Symposium on Microjoining and Assembly Technology in Electronics, Yokohama, 233.

Wan J., Fan Y.L., Gong D.W., Shen S.G., Fan X.Q., 1999, Model. Simul. Mater.Sci. Eng. **7** 189.

Wronski C. R. M., 1967, Brit. J. Appl. Phys., **18** 1731

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Edirne’de doğdum. Edirne Anadolu Öğretmen Lisesi’ndeki eğitimimden sonra Orta Doğu Teknik Üniversitesi-Fizik Öğretmenliği Bölümü’nden 2003 yılında mezun oldum. İstanbul’da çeşitli özel okullarda görev yaptıktan sonra 2007 yılında İstanbul MEF Uluslararası Lisesi’nde Fizik Öğretmeni olarak çalışmaya başladım. Halen bu görevime devam etmekteyim. 2009 yılının Haziran ayında Seval GÖBEL ile evlendim.