



Position of plasma in the phase diagram

Beycan İbrahimoğlu¹, Mustafa Zeki Yılmazoğlu^{2*}, Fuat Karakaya³, Beycan İbrahimoğlu³

¹Department of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Ankara Science University, 06560, Yenimahalle, Ankara, Turkey

²Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Gazi University, 06570, Ankara, Turkey

³Anadolu Plazma Technology Energy Center, 06830, Ankara, Turkey

Highlights:

- The location of critical pressure is found at the end of the melting curve
- A new phase diagram based on atomic model is proposed
- Four phases can be shown in the phase diagram and only three phases are in equilibrium

Keywords:

- Plasma
- Phase diagram
- Hydrocarbons
- Graphical method
- Critical point

Article Info:

Research Article
Received: 26.12.2020
Accepted: 29.08.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.847346

Correspondence:

Author: Mustafa Zeki Yılmazoğlu
e-mail: zekiyilmazoglu@gazi.edu.tr
phone: +90 532 701 4159

Graphical/Tabular Abstract

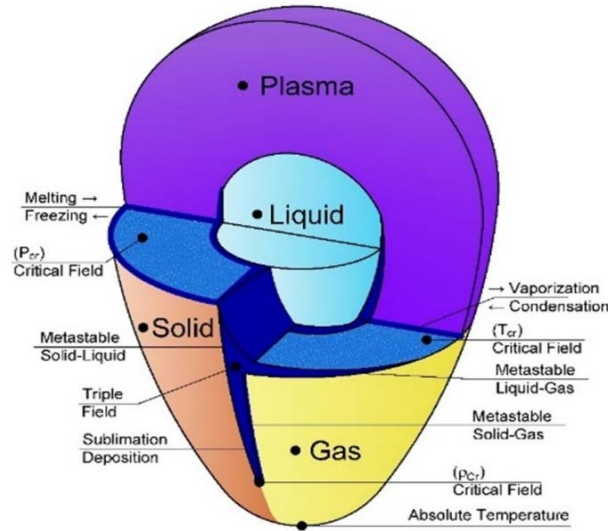


Figure A. Proposed phase diagram (atomic model) as an alternative to traditional phase diagram

Purpose: The aim of this study is to determine the transition regions in the phase diagram of the plasma phase after proving the necessity of the presence of plasma phase in phase diagrams.

Theory and Methods:

In this study, in addition to the literature, experimental and axiomatic studies were carried out to place the plasma phase on traditional p-T phase diagrams. In experimental studies, the metastable state of benzene at high pressures and temperatures was investigated, and these investigations revealed the existence of a starting point in the melting equilibrium curve of 2200 atm and 347 K. The application of axiomatic systems, especially the graphical method to the gas phase of materials, has come to the fore in determining the freezing-boiling points due to pressure. In addition, the graphical method, which has been applied to various hydrocarbons with different chemical structures, shows that there is a basic point in the melting curve of different values for each substance at high pressures.

Results:





In experimental studies, the metastable state of benzene at high pressures and temperatures was investigated, and these investigations revealed the existence of a starting point in the melting equilibrium curve of 2200 atm and 347 K. It has been determined by experimental and graphic methods that there is a fundamental point on the melting curve at high pressures. A new liquid plasma boundary curve will emerge, combining the critical pressure points (P_{cr}) indicating the end of the melting equilibrium curve and the critical temperature (T_{cr}) points indicating the end of the evaporation equilibrium curve. It is possible to call this curve the ionization equilibrium curve. The experimental results of the metastable state of benzene at high pressure and temperature, as well as the thermodynamic parameters obtained by applying the plasma phase to the solid, liquid and gas test results of benzene and benzonitrile of the axiomatic system, were drawn on the basis of the atomic model.

Conclusion:

As a result of experimental and theoretical studies, the examination of the metastable state revealed that the plasma can be located in the phase diagram of the pure substance (p-T). The point where the melting curve ends determined the location of the real critical pressure (P_{cr}). The presence of critical pressure (P_{cr}) determined the boundaries of the liquid phase. The combination of two critical points (P_{cr} , T_{cr}) created a new ionization equilibrium curve. There are four phases in the phase diagram and only three phases are in equilibrium for the proposed phase diagram.



Faz diyagramında plazmanın konumu

Beycan İbrahimioğlu¹ , Mustafa Zeki Yılmazoğlu^{2*} , Fuat Karakaya³ , Beycan İbrahimioğlu³ 

¹Ankara Bilim Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Endüstri Mühendisliği Bölümü, 06560, Yenimahalle, Ankara, Türkiye

²Gazi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 06570, Ankara, Türkiye

³Anadolu Plazma Teknoloji Enerji Merkezi, Gazi Üniversitesi Teknopark, 06830, Ankara, Türkiye

ÖNEÇİKANLAR

- Kritik basıncın yeri erime eğrisinin sonunda bulunur
- Atom modeline dayalı yeni bir faz diyagramı önerilmiştir
- Faz diyagramında dört faz gösterilebilir ve sadece üç faz dengededir

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 26.12.2020

Kabul: 29.08.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.847346

Anahtar Kelimeler:

Plazma,
faz diyagramı,
grafik yöntem,
kritik nokta,
sıvı faz,
metastabil

ÖZ

Faz geçişleri ve kritik parametrelerin incelenmesi yaklaşık yüzyıllık bir geçmişe sahiptir. Bilimin bu alanına gösterilen ilgi, önemli araştırmalarla faz geçişleri ve maddenin kritik durumlarıyla ilgili bir bilgi birikimi elde edilmesini sağlamıştır. Buna karşın, yapılan teorik ve deneysel çalışmalar halen maddenin basınç, sıcaklık diyagramının tamamlanmamış olduğunu da göstermektedir. Özellikle (p-T) faz diyagramında plazmanın yer almaması, sıvı fazın basınçla bağlı sınır aralığının belirsizliği ve denge eğrilerinin durumu araştırmaların odak konularının oluşturmaktadır. Saf maddenin hal diyagramında (p-T) sadece üç fazın ve bu fazları birbirinden ayıran sınır eğrilerinin iki temel nokta ile temsil edilmesi hal diyagramını sınırlandırmaktadır. Buna karşın, evrenin %98'ni oluşturan ve maddenin dördüncü fazı olarak kabul görmüş olan plazmanın (p-T) faz diyagramında yer almaması ve sıvı fazın belirsizliği devam ettikçe, faz geçişleri ve kritik parametrelerin çözülmesi mümkün değildir.

Position of plasma in the phase diagram

HIGHLIGHTS

- The location of critical pressure is found at the end of the melting curve
- A new phase diagram based on atomic model is proposed
- Four phases can be shown in the phase diagram and only three phases are in equilibrium

Article Info

Research Article

Received: 26.12.2020

Accepted: 29.08.2021

DOI:

10.17341/gazimmfd.847346

Keywords:

Plasma,
phase diagram,
graphical method,
critical point,
liquid phase,
metastable

ABSTRACT

The study of phase transitions and critical parameters has a history of nearly one century. The interest shown in this field of science has provided an accumulation of knowledge about phase transitions and critical states of matter through significant researches. On the other hand, theoretical and experimental studies still show that the pressure and temperature diagram of the material is not completed. In particular, the absence of plasma in the (p-T) phase diagram, the uncertainty of the pressure-dependent boundary range of the liquid phase and the state of the equilibrium curves are the focus of the studies. In the phase diagram of pure substance (p-T), the representation of only three phases and the boundary curves separating these phases with two basic points limits the phase diagram. However, as long as the plasma, which constitutes 98% of the universe and is accepted as the fourth phase of matter, does not take place in the phase diagram (p-T) and the liquid phase remains uncertain, phase transitions and critical parameters cannot be fully resolved.

1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

İlk olarak Londra Kraliyet Cemiyeti üyesi ve çok başarılı bir meteorolog ve kimyager olan William Crookes, gaz deşarjı üzerine yaptığı çalışmalar sonucunda, 1879 yılında vakum tüplerinde meydana gelen elektriksel deşarjları maddenin dördüncü hali "plazma" olarak adlandırmıştır. Bununla birlikte, Crookes'in dördüncü hal hipotezi fizikçiler arasında ilgi uyandırmamıştır. Daha sonra, I. Langmuir 1928'de plazmayı tekrar gündeme getirmiştir, ancak otuz yıl boyunca çok az kişi bu terimi kabul etmiştir. Daha sonra "plazma" terimi fizik, kimya, astroloji vb. bilim dallarında kullanılmaya başlanmış ve maddenin dördüncü fazı olarak kabul görmüştür. Bu durumda, plazmanın saf maddenin (p-T) hal diyagramında yer alması iki bakımdan önemlidir. Faz diyagramı sadece evrenin %2'sini oluşturan plazma dışı fazlarla temsil edilemez. Ayrıca, saf bir madde katı, sıvı, gaz ve plazma fazları ile temsil edilmelidir. Plazmanın faz diyagramında gösterilmesi fizik, kimya, kristalografi, astronomi, tıp, mühendislik vb. bilim dallarında önemli gelişmelere yol açacaktır. Özellikle mühendislik alanında yakma ve gazlaştırma sistemlerindeki uygulamalar, malzeme alanındaki kaplama çalışmaları, arıtma uygulamaları, yakıt pillerindeki plazma çalışmaları, uçak ve insansız hava araçları kanatlarında plazma uygulamaları plazmanın uygulandığı alanlardan bazılarıdır.

Plazma temiz ve tükenmez bir enerji kaynağıdır. Evrende Güneş, yıldızlar, şimşek olarak bu faz temsil edilir. Literatürde plazma genel olarak, kısmen veya tamamen iyonlaşmış gaz olarak tanımlanmaktadır ancak, bu tanımda eksiklikler vardır. Bir sıvıya, akışkan katı veya bir gaza, atomlara ayrılmış sıvı demediğimiz gibi plazmaya da iyonlaşmış gaz denilmesi hatalıdır. Plazma, uyarlanmış atom ve moleküllerden, pozitif ve negatif yüklü iyonlar, serbest elektronlar içeren maddenin yüksek enerjili dinamik bir fazıdır. Faz diyagramında plazmanın yerinin belirlenmesi üzerine çalışmalar uzun yıllardır yürütülmektedir ve halen araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışmalar plazma fiziği [1-3], sıvı gaz halleri arasındaki faz değişimleri [4-6], yüksek basınçlarda metalik sıvıların davranışları [7, 8] ve plazma durumunu ele almıştır [9, 10]. Bu makalede ise literatürden farklı olarak faz diyagramında plazmanın yerinin belirlenmesi adına yaklaşımlar ortaya konulmuştur.

İlk kez 1968 yılında Norman ve Starostin tarafından ifade edilen plazma üçlü nokta, kritik nokta ve erime hattı üzerinden plazma faz geçişinin mümkün olduğu hipotezi teorik olarak birçok defa ele alınmıştır. 1990'larda, eritme hattında deneysel olarak üçlü bir noktanın keşfedilmesinden sonra, plazma faz geçişleri incelenmeye devam edilmiştir. Erime hattının üçlü noktasında deneysel olarak plazma fazını bulmak ve faz geçişlerine plazma fazını eklemek için birçok araştırma yürütülmüştür. Geleneksel p-T faz diyagramı, "Plazma fazı nerede?" sorusunu gündeme getirmektedir. Ne yazık ki, plazma durumunu faz diyagramlarına dahil etmek alışılmış bir şey değildir. Sonuç olarak, p-T faz diyagramında plazma fazının gösterilebilmesi hala açık bir

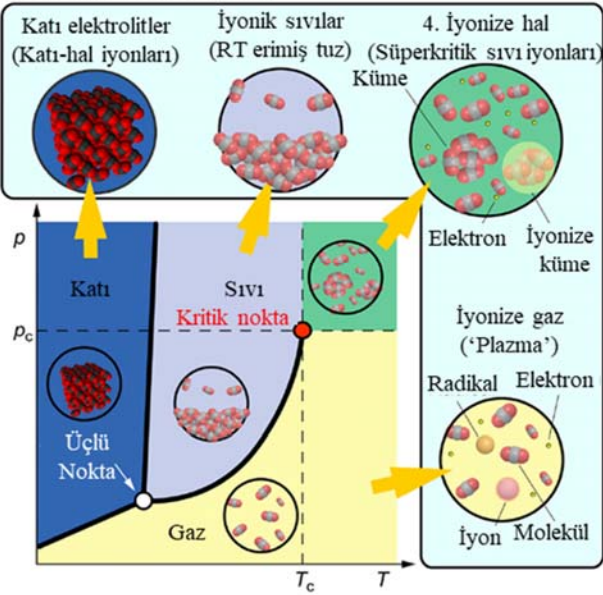
araştırma konusudur. Norman ve Starostin, Plazma Faz Kaymasını (PPT) teorik olarak tahmin etmişlerdir ve sadece bu hipotezle ilgili çalışmalar yürütülmüştür [1-3]. Önerilen hipotezin iki yönü vardır: (a) Plazma Faz Kayması ve (b) sıvı maddeler için faz diyagramları. İki kritik nokta ve üçlü nokta içeren faz eğrileri önerilmiştir. Üçlü noktalar hem erime hattına hem de sıvı-buhar doyma eğrisine eklenmiştir. Bu ikinci hipotez zaten Landau ve Zeldovich [4, 5] tarafından ortaya atılmıştır. Ancak, çalışmalarında "plazma" terimini kullanmamışlardır. Dielektrik-metal geçişinin kritik noktanın yakınında birinci dereceden bir faz geçişi olabileceği sonucuna varmışlardır. Buna karşın, Brazhkin vd. [6-8], deneysel olarak erime hattının en uç noktasından çok uzakta olmayan selenyum için üçlü bir sıvı-sıvı-katı noktası gözlemlemiştir. Norman vd. [9], plazma fazları arasındaki farkı karakterize etmek için "iyonlaşma derecesi" yerine plazma frekansındaki değişikliğin kullanılmasını önermektedir. Plazmanın karakterizasyonu için plazmanın elektron yoğunluğu, çift dağılım fonksiyonu ve iletkenlik gibi fiziksel parametreleri hesaplanmıştır. PPT ve sıvıların faz diyagramı hakkındaki düşüncelerin artık bir hipotez olmadığı deneysel verilerle gösterilmiştir. PPT'deki faz farkı, farklı iyonizasyon dereceleri ile ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte, "iyonlaşma derecesi" ve "serbest elektronlar" kavramları artık ideal olmayan plazmalarda geçerli değildir, her iki kavram da yoğun plazmalarda belirsiz hale gelir ve "serbest elektron sayısı yoğunluğu" ve "iyonizasyon derecesi" gözlemlenebilir değerler değildir. Bu nedenle, çalışmalarında plazma frekansı modifikasyonunu kullanmasının amacı, araştırılan iki faz arasındaki farkı doyma eğrisi boyunca incelemektir [9]. Eden ve Treshima [10], süperkritik sıvılardaki (SCF'ler) plazmaların bir "gaz-sıvı karışımı nanospace" olarak karakterize edilebileceğini, çünkü mikroskobik, gaz fazı benzeri monomoleküler yapılar ve sıvı faz benzeri kümelerin bir SCF'de yerel olarak bir arada var olabileceğini öne sürmüşlerdir. Ek olarak, bu yeni alan, plazma araştırmalarını diğer formlarla tamamlamada SCF'lerin kritik rolünü gösteren, Şekil 1'de gösterildiği gibi, maddenin diğer iyonize fazları (nötr durumların aksine) ile kesişimi açısından da değerlendirilebilir.

Whitney [11], faz diyagramlarında plazma varlığının gerekliliğini göstermek için bir iyonun enerji durumunu analiz etmiştir. İyonize bir durumun enerjisi, nötr durumdan iyonize duruma geçerken gerekli iş artışlarının ve atılan ısı artışlarının kümülatif sonucudur. Negatif, pozitif veya sıfır olabilir. Üç eğri, iyonlaşma durumu enerjisinin bu üç rejimini temsil eder. Üç eğri, üç kesişme noktası sergiler ve böylece dört sıcaklık aralığını tanımlarlar. Bu durum, bu dört sıcaklık aralığının maddenin dört ana durumu ile ilişkili olma olasılığının dikkate alınmasını sağlamaktadır: katı, sıvı, gaz ve plazma. Faz diyagramlarında plazma fazının varlığının gerekliliği kanıtlandıktan sonra, "Plazma durumu faz diyagramlarında varsa plazma fazına geçişler nerede olabilir?" sorusu ortaya çıkmaktadır.

Bu çalışmada, plazma fazını geleneksel p-T faz diyagramlarına yerleştirmek için literatüre ek olarak,

deneysel ve aksiyomatik çalışmalar yapılmıştır. Termodinamik, makroskopik cisimlerdeki süreçleri, cisimlerin yapısını analiz etmeden ele alır. Maddenin yapısı hakkında herhangi bir özel hipotez ve fikir sunmaz ve aksiyomatik bir bilimdir. Termodinamiğin aksiyomatizasyonu konusundaki araştırmalar özellikle önemlidir çünkü, termodinamik birçok fizik biliminin temelidir. Bu bilim, yüksek gelişme potansiyeline ve diğer bilimsel alanlara girme fırsatlarına sahip evrensel teoriye sahiptir. Termodinamikte aksiyomatik yöntemlerin geliştirilmesi, karmaşık sistemleri incelerken önemli bir sorundur. Bu amaçla, deneylerden elde edilen hipotezler ve grafik yöntemler ile plazma fazının faz diyagramındaki yerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Maddenin iyonlaşmış halleri



Şekil 1. Faz diyagramı ve ilgili iyonize madde durumları [10] (Phase diagram and related ionized matter states)

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR (EXPERIMENTAL STUDIES)

Deneysel çalışmalarda benzenin yüksek basınç ve sıcaklıklarda yarı kararlı durumu incelenmiştir [11, 12] ve bu araştırmalar 2200 atm ve 347 K erime denge eğrisinde bir başlangıç noktasının varlığını ortaya çıkarmıştır (Şekil 2) [13-15] Burada atmosfer basıncında metastabil hal [16] için bir basınç farkı oluşmadığı ve artan basınçla bir fark basıncın ortaya çıktığı belirtilmiştir.

Bu değişiklikleri göstermek için, Şekil 3'te ayrı termogramlar, $p = 1, 500, 1000, 1500$ ve 2200 atm basınçlarda gösterilmiştir. Karşılık gelen donma noktalarında, denklemdaki bağımlılıklar aşağıdaki gibi belirlenebilir (Eş. 1-Eş. 6).

$$\Delta T^- = f(p); \Delta p = f(p); t_1 = f(p); t = f(p) \quad (1)$$

$$T_b = A_1 + B_1 p + C_1 p^2.$$

burada,

$$A_1 = 278.5 \text{ K}, B_1 = 7 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

$$C_1 = 1.235 \cdot 10^{-5} \text{ K} \cdot \text{atm}^{-2}.$$

$$T_c = A_2 + B_2 p + C_2 p^2. \quad (2)$$

burada,

$$A_2 = 258.5 \text{ K}, B_2 = 3.3 \cdot 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

$$C_2 = 4.296 \cdot 10^{-6} \text{ K} \cdot \text{atm}^{-2}.$$

$$\Delta T^- = T_b(p) - T_c(p). \quad (3)$$

$$\Delta p = A_3 - B_3 p + C_3 p^2. \quad (4)$$

burada,

$$A_3 = 32 \text{ atm}, B_3 = 3.2 \cdot 10^{-2}, C_3 = 7.794 \cdot 10^{-6} \text{ atm}^{-1}.$$

$$t_1 = A_4 - B_4 p + C_4 p^2. \quad (5)$$

burada,

$$A_4 = 160 \text{ s}, B_4 = 0.179 \text{ s} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

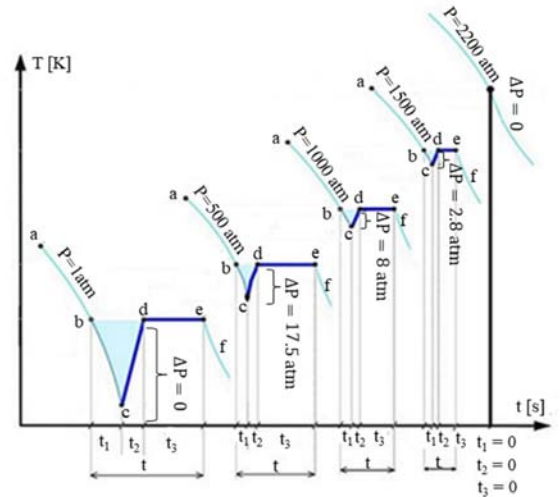
$$C_4 = 4.980 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}.$$

$$t = A_5 - B_5 p + C_5 p^2. \quad (6)$$

burada,

$$A_5 = 426 \text{ s}, B_5 = 0.480 \text{ s} \cdot \text{atm}^{-1}.$$

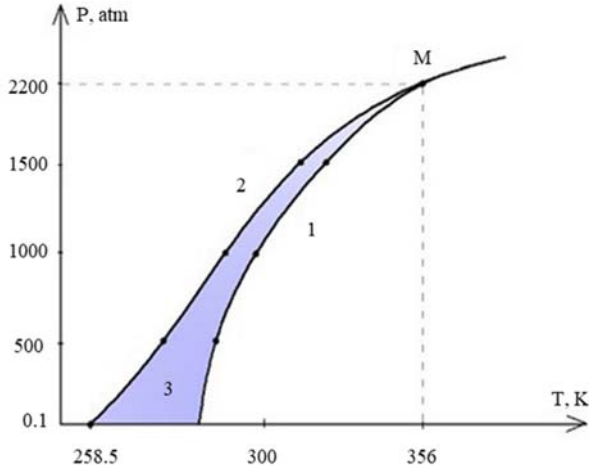
$$C_5 = 1.342 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}.$$



Şekil 2. $p = 1, 500, 1000, 1500$ ve 2200 atm basınçlarda kaydedilen şematik termogramlar. Donma sıcaklığı ΔT^- ve basınç farklılıkları Δp , metastabil durumun sınırlarında gösterilir. (Schematic thermograms were recorded at pressures of $p = 1, 500, 1000, 1500,$ and 2200 atm. The freezing temperature ΔT^- and pressure differences Δp are shown at the limits of the metastable state.)

Bu verilere dayanarak, $T_b = f(p)$ ve $T_c = f(p)$ eğrilerinin, meta-kararlı durum parametreleri ΔT^- , t_1 ve t 'nin sifıra eşit

olduğu bir M noktasında (Şekil 3) kesiştiği sonucuna varılabilir. Bu, kritik bir noktanın göstergesidir.



Şekil 3. Eğrilerin gösterimi: 1 - $T_b = f(p)$; 2 - $T_c = f(p)$; 3 - $\Delta T^- = f(p)$

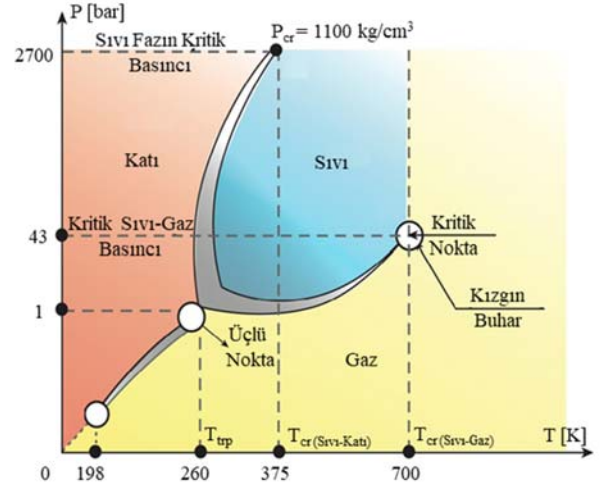
(Display of curves: 1 - $T_b = f(p)$; 2 - $T_c = f(p)$; 3 - $\Delta T^- = f(p)$)

3. BULGULAR (RESULTS)

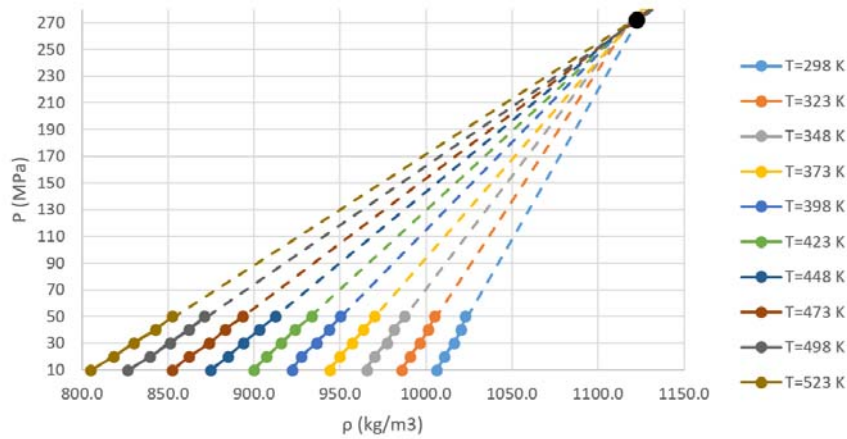
Stabil ve metastabil hallerde kristal, sıvı ve gazın termodinamik özellikleri, Lennard-Jones parçacıklarından oluşan bir sistemin moleküler dinamik simülasyonu ile belirlenmiştir. Aşırı ısıtılmış bir kristalin, aşırı ısıtılmış bir sıvının ve aşırı doymuş bir buharın spinodalleri yaklaşık olarak tahmin edilebilmiştir. Aşırı soğutulmuş bir sıvı için spinodal mevcut değildir. Sıvı-buhar, sıvı-kristal ve kristal-buhar denge eğrileri ve bunların üçlü noktanın ötesindeki uzantıları hesaplanmıştır. Metastabil erime ve süblimasyon eğrilerinin sırasıyla gerilmiş sıvı ve aşırı ısıtılmış kristal spinodallerde sona erdiği gösterilmiştir. Genişletilmiş fazların yarı kararlı dengesinin kritik son noktalarının özellikleri dikkate alınır [17, 18]. Aksiyomatik sistemlerin özellikle grafik yöntemin maddelerin gaz fazına uygulanması [22] basınca bağlı donma kaynama noktaların

belirlenmesinde ön plana çıkmıştır. Ancak, bu kapsamda hidrojenin diğer gazlardan farklı davrandığı da literatürde gösterilmiştir [25, 26]. Bu kapsamda grafoanalitik yöntem [32] uygun sonuçlar ortaya koymaktadır. Buna ek olarak, plazmanın çevre [34], gazlaştırma [30], yakıt pili [35] ve havacılık [31] uygulamaları da sayısal olarak modellenmiştir. Ayrıca farklı kimyasal yapılara sahip çeşitli hidrokarbonlara da uygulanmış olan grafik yöntem, yüksek basınçlarda her bir madde için farklı değerlerde erime eğrisinde temel bir noktanın olduğunu Tablo 1'de göstermektedir.

Şekil 4'te verilen yüksek basınçlarda erime eğrisi üzerinde temel bir noktanın olduğu deneysel ve grafik yöntemlerle tespit edilmiştir. Plazma fazının Şekil 5'te gösterilen kritik sıcaklık noktasında mevcut olduğu belirtilebilir. Benzonitril izotermelerinin P ekseninde P- ρ , T = sabit (P = 270 MPa ve yoğunluk $\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$) üzerindeki kesişme noktası P-T faz diyagramında gösterilmektedir (Şekil 5).

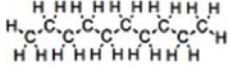
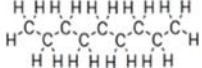
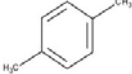
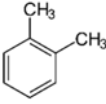


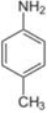
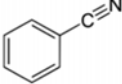



Şekil 5. Benzonitrilin katı-sıvı, sıvı-gaz ve gaz-katı denge eğrilerindeki kritik noktalar
(Critical points in the solid-liquid, liquid-gas and gas-solid equilibrium curves of benzonitrile)



Şekil 4. Benzonitril izotermelerinin P- ρ , T=sbt, P ekseninde kesiştiği nokta (P = 270 MPa ve $\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$)
(The point where the benzonitrile isotherms intersect on the P- ρ , T=sbt, P axis (P = 270 MPa and $\rho = 1100 \text{ kg/m}^3$))

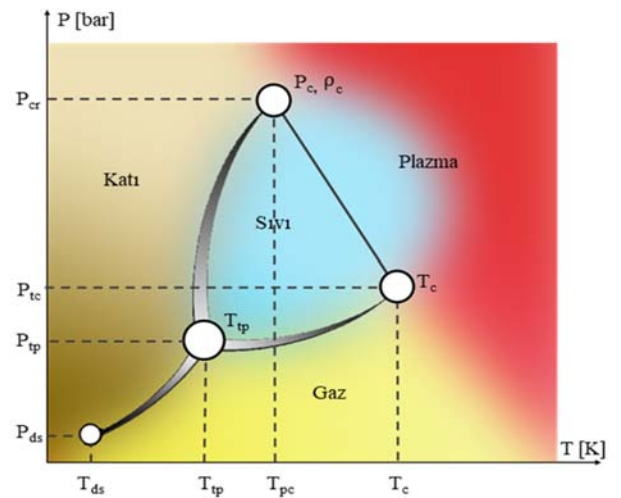
Tablo 1. Grafik yöntemle belirlenen bazı maddelerin katı-sıvı kritik basınç değerleri
(Solid-liquid critical pressure values of some substances determined by graphical method)

Hidrokarbon	Kimyasal bağ	Kritik Basınç [MPa]	Kritik Yoğunluk [kg/m ³]
n-Decan		130	839
n-Nonane		150	826
p-Xylene		200	990
o-Xylene		205	1000
o-Toluidine		150	1400
m-Toluidine		140	1450
p-Toluidine		200	1100
Benzonitrile		270	1100
Benzene		220	1200

Bu durumda iki kritik noktayı birbiriyle birleştirmek mümkündür. Erime denge eğrisinin sona erdiğini gösteren (P_{cr}) kritik basınç ve buharlaşma denge eğrisinin sona erdiğini gösteren kritik sıcaklık (T_{cr}) noktalarını birbiriyle birleştirmek yeni bir sıvı plazma sınır eğrisi ortaya çıkacaktır. Bu eğriyi *iyonlaştırma denge eğrisi* olarak adlandırmamız mümkündür. İki kritik noktayı birbiri ile birleştirmek, Şekil 6'da verilen p-T faz diyagramında bazı sorunları ortaya çıkarır:

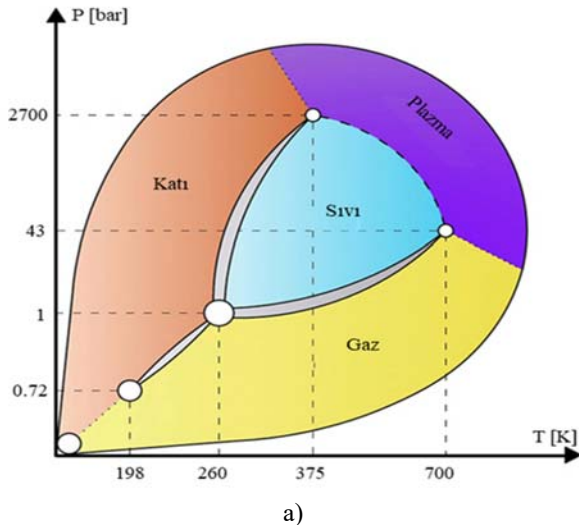
- Sıvı fazın sınır aralığının belirlenmesi,
- p-T faz diyagramında, T_{tp} noktası hariç, üç fazın P_{cr} ve T_{cr} noktalarında bir arada olması,
- p-T faz diyagramında erime denge eğrisi, buharlaşma denge eğrisi ve iyonlaşma denge eğrileri,
- Tüm denge eğrilerinin başlangıcı ve bitişi,
- P-T faz diyagramında dört faz olmasına rağmen, üç faz denge durumları,

T_{tp} , P_{cr} ve T_{cr} noktalarında, serbestlik derecesi sayısı yalnızca sıfırdır ve sabittir.

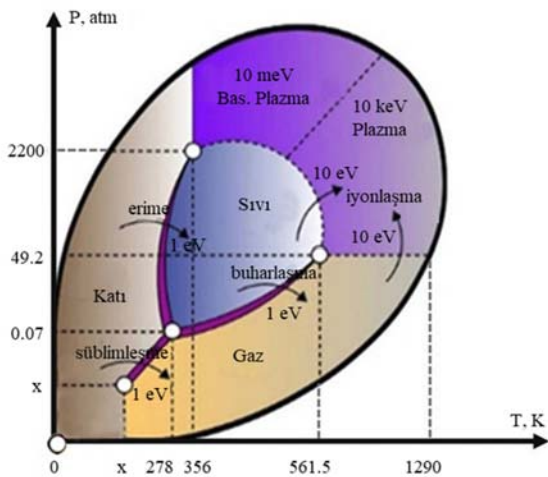


Şekil 6. p-T faz diyagramında P_{cr} ve T_{cr} noktalarının birleştirilmesi
(Combining P_{cr} and T_{cr} points in the p-T phase diagram)

Malzemenin dört fazı (katı, sıvı, gaz ve plazma) bir arada var olabilir, ancak yalnızca üç faz her zaman dengede olacaktır. Denge de fazların birlikte olması gerçeği, bağımsız olarak değiştirilebilen ve yine de dengeyi koruyabilen termodinamik değişkenlerin sayısını sınırlar. Gibbs faz kuralı, fazların sayısını (P) ve bağımsız bileşenlerin sayısını (C), bağımsız olarak değiştirilebilen değişkenlerin sayısı ile ilişkilendirir. "Serbestlik derecesi (f)" olarak bilinen bu sayı, sistemdeki bağımsız değişkenlerin sayısı eksi değişkenler arasındaki kısıt denklemlerinin sayısına eşittir [20]. Gibbs faz yasası, belirli bir sistemdeki faz denge koşullarını belirler. Gibbs, ayrıca homojen bir sistemde üç fazdan fazla denge durumu olamayacağını gösterir. Benzen ve Benzonitrilin faz diyagramı (Şekil 7a ve 7b) dört fazın (katı, sıvı, gaz ve plazma) bir arada var olduğunu gösterse de sadece üç fazın daima dengede olacağı ve p-T diyagramındaki termodinamik simetri durumu Tablo 2'de verilmiştir. Tablo 3, klasik Gibbs Kuralına göre sistem durumu özelliklerini gösterir ve Tablo 4, plazmanın dahil edilmesinden sonra yeni sistem durumu özelliklerini sunar.



a)



b)

Şekil 7. a) Benzenin ve b) Benzonitrilin plazma fazlı P-T faz diyagramı
(P-T phase diagram of a) Benzene and b) Benzonitrile with plasma phase)

3.1. Faz diyagramının oluşturulması (Generating the phase diagram)

Bu bölüm, bir maddenin çeşitli fazları arasındaki ilişkiyi ele almaktadır ve faz diyagramının gerçek ve varsayımlarla faz geçişlerini hesaba katarak genel formunun daha kesin bir temsili ortaya koyacaktır. Erime, çok yönlü ve iyi çalışılmış faz dönüşümlerinden biridir. Bu durumda, temel soru, erime eğrisi üzerinde birinci dereceden faz geçişinin ikinci dereceden bir geçiş ile değiştirildiği bir tip II kritik noktanın varlığıdır. Çünkü, Landau'nun sonuçlarına göre [33], erime eğrisi kritik bir nokta ile sona eremez. Buna karşın, bu çalışmada erime eğrisinin üzerinde kesinlikle bir temel noktayı var olduğu belirlenmiş ve Tablo 1'de verilmiştir. Ayrıca, erime eğrisinin üzerinde var olan temel nokta, faz diyagramında plazmanın yer almasına neden olmaktadır.

Teorik olarak tahmin edilen plazma faz dönüşümlerinin varlığı, maddenin faz diyagramının olağan şeklini keskin bir şekilde etkileyecektir ve ek faz sınırlarının ve yeni plazma fazlarının ortaya çıkmasına neden olacaktır. Açıkça nitel olan sezgisel modeller, yüksek oranda ideal olmayan parametre bölgesinde plazmayı tanımlamanın, spesifik yöntemlere bağlı olarak belirsizlikler içermesi kaçınılmazdır. Özellikle, teorilerin belirsizliğin maksimum olduğu, güçlü parçacıklar arası etkileşimlere sahip plazma durumları için faz geçişlerinin tahmin edildiği gerçeği göz önüne alındığında, spesifik plazma fazlarının varlığı sorununun nihai çözümü için deneysel materyalin dahil edilmesini gerektirir. İdeal olmayan plazmanın özelliklerinin nicel çalışmalarına ilişkin mevcut veriler dinamik deneylerde [34-36], belirgin faz ayrımı için kesin göstergeler vermez ve incelenen maddelerin faz diyagramının bir kritik nokta ile olağan yapıya sahip olduğunu ileri sürer. Bazı araştırmacılar plazmanın faz geçişlerinde uygulanmasının varlığının şu anda varsayımsal olduğunu belirtmektedirler. Ancak, daha önceki çalışmalarımız, sıvı fazın durumunu, kritik parametrelerin varlığını ve termodinamik parametrelerin özellikle yoğunluğun basınç ve sıcaklığa bağlı elde edilen sonuçlarının atom modeline uygulanmasını ve faz diyagramında plazmanın olmasını öngörmektedir. İdeal olmayan plazma, katı ve sıvıdan nötr bir gaza kadar uzanan geniş bir faz diyagramında gerçekleşir ve bir maddenin fiziksel özelliklerini, kaynama ve erime faz sınırlarını ve ayrıca faz bölgesini belirler [37,38]. Son zamanlarda, tamamen pragmatik bir ilgi de plazma çalışmasına yoğunlaşmıştır. Saf bir maddenin faz diyagramı deneysel olarak, basınç ve sıcaklığa bağlı verilere dayalı (p-T) eksenlerinde gösterilmektedir. Faz diyagramları her bir madde için özeldir ve o maddenin fizikokimyasal özelliklerini karakterize eder. *Atomların bir maddenin en küçük parçası oluşu o maddenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini taşımakta olduğu fizikokimyasal olarak belirtilmektedir.* Bu durumda, deneysel verilere dayanarak bir maddenin basınç ve sıcaklığa bağlı fizikokimyasal özelliklerini taşıyan atomu, bir model olarak (p-T) faz diyagramının çizilmesinde kullanılması mümkündür.

3.2. Atom modeli (Atomic model)

Atom, bir kimyasal elementin tüm karakteristik özelliklerini koruyan en küçük parçacığdır. Uzun süre bilim adamları

Tablo 2. p-T diyagramındaki termodinamik simetri durumu
(The case of thermodynamic symmetry in the p-T diagram)

Hidrokarbon	L-S-G (T_{ip})	L-P-G (T_{cr})	S-P-L (P_{cr})
Benzen	P=1 atm. T=278.5 K	P=49,2 atm. T=561.5 K	P=2200 atm, T=347 K
Benzonitril	P=1 bar. T= 260 K	P=43 bar. T=700 K	P=2700 bar, T=375 K

Tablo 3. Gibbs Faz Kuralı (Klasik) (Gibbs Phase Rule (Classical))

Denge Tipi	Sistem Durumu Karakteristiği	
	P	C
	Bağımsız olarak değiştirilebilen parametreler	
Tek Faz:		
Gaz		P, V \rightarrow T = f(P, V)
Sıvı	1	2
Katı		V, T \rightarrow P = f(V, T)
		P, T \rightarrow V = f(P, T)
İki fazlı:		P \rightarrow V = $f_1(P)$, T = $f_2(P)$
Gaz-Sıvı		V \rightarrow P = $f_1(V)$, T = $f_2(V)$
Sıvı-Katı		T \rightarrow V = $f_1(T)$, P = $f_2(T)$
Üç faz:	3	0
Gaz-Sıvı-Katı		-

Tablo 4. Gibbs Faz Kuralı (Yeni) (Gibbs Phase Rule (New))

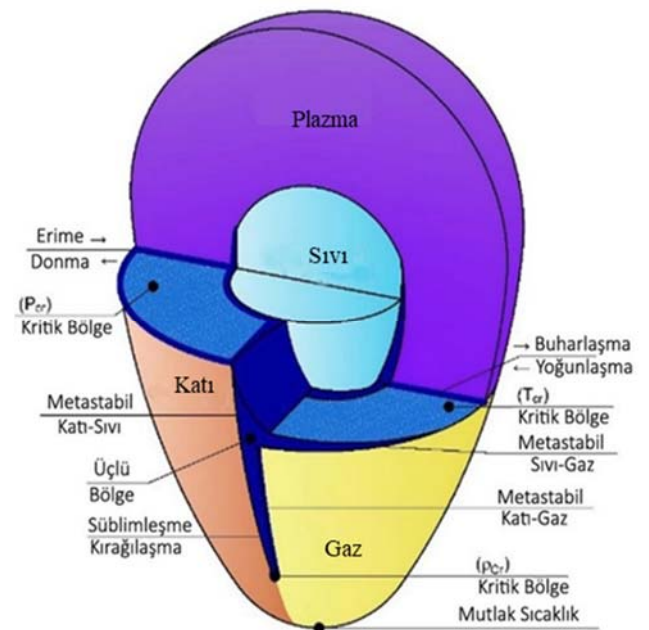
Denge Tipi	Sistem Durumu Karakteristiği	
	P	C
	Bağımsız olarak değiştirilebilen parametreler	
Sıvı-Plazma-Gaz	3	0
Sıvı-Gaz-Katı	3	0
Sıvı-Katı-Plazma	3	0

atomun doğasını anlamak amacıyla çeşitli modeller geliştirmişlerdir. 1904'te J.J. Thomson, 1904'te Japon fizikçi H. Nagaoka, 1911'de E. Rutherford, 1913'te Danimarkalı fizikçi Niels Bohr vb. Bilimin daha da gelişmesi ve maddenin yapısının incelenmesi ile atomun karmaşık bir yapıya sahip olduğunu elektron ve protonlardan oluştuğunu gösterilmiştir. Maddenin yapısının elektriksel teorisi elektronların ve protonların kütlelerini, yükünü ve boyutunu belirlemiştir. Ayrıca, bir elektronun kütlelerinin hareketinin hızına bağlı olduğu ve elektronun yalnızca uzayda ötelenme yoluyla hareket etmekte kalmayıp aynı zamanda eksen etrafında döndüğü de bulunmuştur. Atomik spektrumlarının belirlenmesinde kuantum teorisi atomların diğer özelliklerini açıklamayı mümkün kılmıştır. Özellikle, kimyasal bağın değeri, doğası ve moleküllerin yapısı açıklanmış ve periyodik element tablosu teorisi oluşturulmuştur. Tüm bu gelişmeler atom modelini baz alarak geliştirilmiştir.

Bugüne kadar atom modelini baz alarak geliştirilmiş çalışmalara ek olarak, bir maddenin fizikokimyasal özelliklerinin de atomun modeline uygulanması mümkündür. Maddenin kimyasal etkileşim dışındaki fiziksel özellikleri: erime noktası, kaynama noktası, viskozite, yoğunluk, dielektrik sabiti, ısı kapasitesi, termal iletkenlik, elektriksel iletkenlik, sorpsiyon, renk, konsantrasyon, emisyon, akışkanlık, sertlik, plastiklik, esneklik, endüktans, radyoaktivite vb.

Yüksek basınç ve sıcaklıkta benzenin metastabil durumunun deney sonuçları ve ayrıca aksiyomatik sistemin benzenin ve

benzonitrilin katı, sıvı, gaz deney sonuçlarına plazma fazının da uygulanması ile elde edilmiş termodinamik parametreler, atom modelini baz alarak çizilmiştir (Şekil 8).

**Şekil 8.** Atom modelini baz alarak oluşturulmuş faz diyagramı

(Phase diagram based on atomic model)

Atom modelini baz alarak çizilmiş faz diyagramı bir maddenin basınç ve sıcaklığa bağlı olarak dört fazın bir arada olduğu katı, sıvı, gaz ve plazmayı temsil etmektedir.

Tek bileşenli sistemlerde klasik faz diyagramının tanımı:

- Tek bileşenli sistemlerde serbestlik derecesi sayısı ikiden sifira,
- Dengede olabilecek fazların sayısı bir ile üç arasında değişir.

Önerilen tek bileşenli sistemlerde faz diyagramının tanımı:

- Tek bileşenli sistemlerde serbestlik derecesi sayısı sadece sifirdır.
- Dengede olabilecek fazların sayısı her zaman üçtür.
- Sistemde dört faz olasına rağmen her zaman üç faz dengededir.

Termodinamik denge durumunda makroskopik plazma sistemlerinin genel özellikleri sistemin farklı parametrelerdeki denge durumuna göre p-T faz diyagramında gösterilmiştir.

4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Deneysel ve teorik çalışmalar sonucu metastabil durumun incelenmesi saf maddenin (p-T) faz diyagramında plazmanın konumlandırılabilceği sonucunu ortaya çıkarmıştır. Bu çalışmada plazmanın konumunun belirlenmesinde izlenen yol ve temel çıkarımlar aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir.

- Erime eğrisinin sona erdiği nokta gerçek kritik basıncın (P_{cr}) yerini belirlemiştir.
- Kritik basıncın varlığı (P_{cr}) sıvı fazın sınırlarını belirlemiştir.
- İki kritik noktanın (P_{cr}, T_{cr}) birbiriyle birleştirilmesi yeni bir iyonlaşma denge eğrisinin ortaya çıkarmıştır.
- Süblimasyon eğrisinin kritik bir nokta ile sona erdiğini sonucu ortaya çıkmıştır.
- Yeni faz diyagramı ile serbestlik derecesinin değerinin sıfır olduğu ve değiştirilemez olduğu ortaya çıkmıştır. (Dengede olabilecek fazların sayısı bir ile dört arasındadır.)
- Ek olarak, faz diyagramında dört faz olmasına rağmen sadece üç faz dengededir.
- Benzenin ve Benzonitrilin basınç sıcaklık deney verileri atom modeline uygulanarak (p-T) faz diyagramı çizilmiştir.

KAYNAKLAR (REFERENCES)

1. Norman G. E., and Starostin A. N., Insufficiency of the classical description of a nondegenerate dense plasma (Nondegenerate dense plasma thermodynamic stability by nonclassical methods, discussing atomic concentration dependence on ionic concentration), High Temperature, 6, 394-399, 1968.

2. Norman H. E., and Starostin, A.N., Thermodynamics of a strongly nonideal plasma, Teplofizika vysokikh temperatur, 8 (2), 413-438, 1970.
3. Norman G. E., and Starostin, A. N., Thermodynamics of a dense plasma, Journal of Applied Spectroscopy, 13 (1), 965-967, 1970.
4. Landau, L.D., and Zeldovich, Y. B., On the relation between the liquid and the gaseous states of metals, Acta Physicochim. USSR, 18 (2-3), 194-196, 1943.
5. Zeldovich J., and Landau L., Journal of Experimental and Theoretical Physics, 14, 32, 1944.
6. Brazhkin V.V., Voloshin R. N., Popova, S. V., Semiconductor-metal transition in selenium melt at high pressure, JETPL, 50, 424, 1989.
7. Brazhkin, V. V., and Lyapin, A. G. E., Universal viscosity growth in metallic melts at megabar pressures: the vitreous state of the Earth's inner core, Physics-Uspeski, 43 (5), 493, 2000.
8. Brazhkin V. V., Funakoshi K. I., Kanzaki M., Katayama, Y., Nonviscous metallic liquid Se, Physical review letters, 99 (24), 245901, 2007.
9. Norman G. E., Saitov I. M., Stegailov V.V., Plasma-Plasma and Liquid-Liquid First-Order Phase Transitions, Contributions to Plasma Physics, 55 (2-3), 215-221, 2015.
10. Eden J. G., and Terashima K., New plasma sources and regimes, Journal of Physics D: Applied Physics, 50, 323001, 2017.
11. Whitney C.K., On the Several Molecules and Nanostructures of Water, International journal of molecular sciences, 13 (1), 1066-1094, 2012.
12. B.I. Farzaliev and A.M. Ragimov, BAKU Preprint №1 Institute of Physics of the Academy of Sciences of Azerbaijan, 1984.
13. Azreg-Aïnou M., Hüseyinov A., İbrahimoglu B., Phase equilibrium and metastability of liquid benzene at high pressures, The Journal of Chemical Physics, 124 (20), 204505, 2006.
14. İbrahimoglu B., Kanbesh C., Ahmedov I.M., Chemistry Problems, UDK-541, 64; 546-13. Baku Azerbaijan, 367-371, 2015.
15. Alexandrov V.D., İbrahimoglu B., Pokintelitsa A. E., Pressure Falling Effects Accompanying Phase Transformations of Benzene Under the Accession of Comprehensive Compression, Modern Building Materials, 1, 111, 39-46, 2015.
16. Azreg-Aïnou M., and İbrahimoglu B., High-pressure effects on the benzene pre-crystallization metastable states, The European Physical Journal E, 42 (8), 96, 2019.
17. İbrahimoglu B., and İbrahimoglu B., Determination of Liquid Phase Range of Matters by Graphic-Analytical Method, SSRG International Journal of Thermal Engineering, 4, 2 (May to Aug), 2018.
18. Protsenko S.P., Baydakov V.G., Tipeev A.O., Melting line, spinodal, and end point of the melting line in a system with a modified Lennard-Jones potential, Thermal Physics and Aeromechanics, 20 (1), 95-106, 2013.

19. Metastable states, metastable phase equilibria, final critical points of Lennard-Jones fluid. <https://pandia.ru/text/80/137/19048.php>. Published 26 April 2009, Retrieved 17 December 2020.
20. Ott J.B., and Boerio-Goates J., The Chemical Potential and Equilibrium, Chemical Thermodynamics: Principles and Applications, Academic Press, London, 2000.
21. Farzaliev B.I., Ragimov A.M., Hajiyev A.T., Graphical definition of the parameters of the triple equilibrium point, UDC 533.77. Oil And Gas, Baku, Azerbaijan, 24, June, 1985.
22. Farzaliev B. I, and Aliev N. F., On benzene phase transitions at high pressures: Thermodynamic and transport properties substances. Themed. Science. Work. - Baku, LzPy, 61-65, 1989.
23. İbrahimoğlu B., Gazlarda Kritik Basıncın Grafo-Analitik Yöntemle Bulunması, Türk Isı Bilimi ve Tekniği Dergisi, 45, 43-46, 2017.
24. İbrahimoglu B.İ., Ataer O.E., Determination of a Node on the Melting Curve, ULIBTK-97, 11th National Congress of Business Science and Technology, Edirne, 33, 1997.
25. İbrahimoğlu B., Veziroğlu T.N., Huseynov A., Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by grapho-analytic method, International Journal of Hydrogen Energy, 30, 515–519, 2005.
26. İbrahimoglu B., Veziroglu N. Hüseyinov A., Schur D., Study of thermodynamic parameters of hydrogen gas by grapho-analytic method, Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials, 225–232, 2004.
27. İbrahimogly B., Kanbesh C., Ahmedov I.M., Phase Transformations of Benzene in Terms of Low Temperatures and High Pressures, Chemistry Problems N4-UDK-541,64; 546-13., Baku, Azerbaijan, 367-371, 2015.
28. İbrahimoglu B., and Yilmazoglu M. Z., Numerical modeling of a downdraft plasma coal gasifier with plasma reactions, International Journal of Hydrogen Energy, 45 (5), 3532-3548, 2020.
29. İbrahimoglu B., Yilmazoglu M. Z., Cücen A., Numerical Analysis of Active Control of Flow on a DBD Plasma Actuator Integrated Airfoil, Sustainable Aviation, Springer, Cham, 363-374, 2016.
30. İbrahimoglu B., Determination of liquid phase range of matters by graphic-analytical method, International Journal of Thermal Engineering, 4 (2), 1-4, 2018.
31. İbrahimoglu B., and Yilmazoglu M.Z., Disposal of olive mill wastewater with DC arc plasma method, Journal of Environmental Management, 217, 727-734, 2018.
32. İbrahimoglu B., Yilmazoglu M. Z., Celenk S., Investigation of spiral flow-field design on the performance of a PEM fuel cell, Fuel Cells, 17 (6), 786-793, 2017.
33. Landau L. D., Journal of Experimental and Theoretical Physics, 7, 627, 1937.
34. Extreme states of nuclear matter – YFMI, from <https://nsp.phys.spbu.ru/ru/science/scientific-directions/129-otdel-nye-stranitsy/418-nuclear-matter-ru.html>, Published in 2020, Retrieved 17 December 2020.
35. Martynova I.A., Iosilevsky I.L., Melting and incongruence curves in colloidal and dusty plasmas, Bulletin of Kazan Technological University, 17 (22), 2014.
36. Fortov V.E., Dynamic Methods In Plasma Physics, Successes In Physical Sciences, 138 (3), 361-412, 1982.
37. Bushman A.V., Fortov V.E., Models of the equation of state of matter, Advances in Physical Sciences, 140 (6), 177-232, 1983.
38. Norman G.E., Starostin A.N., J. Appl. Spectrosc. 13, 965, 1970.