

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER SIVILARIN P-V-T VERİLERİ İLE
VİZKOZİTE ÖZELLİKLERİNİN
İLİŞKİLENDİRİLMESİ

Alper GÜZEL
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr.M. Hasan ASLAN

GEBZE
2002

121340

.....Alper ÖZEL.....'ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12.07.2002 tarih ve 2002/1.22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından fizik Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRI

ÜYE
(Tez Danışmanı)


: Yrd. Doç. Dr. Hasan ASLAN

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Erhan DEMİRBAS

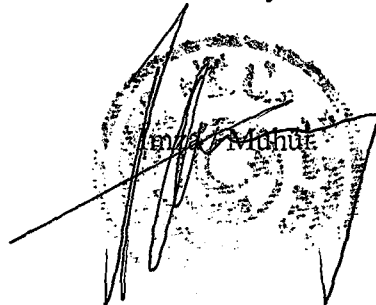

ÜYE

: Doç. Dr. Necati ECEVİT


ONAY

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

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 26.09.2002 tarih ve 2002/32 sayılı kararı.



ÖZET

1969 'da Simha ve Somcynsky (SS), düşük ve yüksek ağırlıklı sıvı polimer sistemleri başarılı bir şekilde tasvir eden bir latis-boşluk modeli önermişlerdir. Teori, indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklık değişkenleri cinsinden ifade edilmiştir:

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \tilde{V} = \frac{V}{V^*}, \tilde{T} = \frac{T}{T^*}$$

Ayrıca zincir esnekliğinin bir ölçüsü olan, serbestlik derecesinin (3c) moleküldeki segment sayısına (s) oranını da içermektedir. Buna göre SS Teorisi, bir sıvının denge termodinamik özelliklerini tasvir etmek için dört parametreye ihtiyaç duyar; Basınç, hacim ve sıcaklık karakteristik parametreleri P^* , V^* , T^* ile zincir esnekliğinin bir ölçüsü olan (3c/s) oranı. SS teorisi hal denklemi ise

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \rightarrow \tilde{P} = \tilde{P}(y, \tilde{T}, \tilde{V})$$

şeklinde ifade edilir. Burada $y (= 1 - h)$, işgal edilmiş latis noktalarının sayısının toplam latis noktası sayısına oranıdır. Boşluk kesri h ise *s-mer* sistemin Helmholtz serbest enerjisinin minimize edilmesi ile elde edilir

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{T,v} = 0 \rightarrow y = (\tilde{T}, \tilde{V}) = 1 - h$$

1941 'de Eyring ve arkadaşları bası sıvılardaki transport olaylarını açıklamak üzere ESS (Eyring 's Significant Structure) teorisini geliştirdiler. ESS teorisi, denge termodinamik teorilerden denge dışı olaylara dek uzanır. Bu nedenle özellikle transport özelliklerinin açıklanmasında geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Örneğin akış modelinde, Eyring ve arkadaşları, zorlama etkisinde moleküllerin ve onların segmentlerinin komşu latis boşluklarına atlayabildiklerini kabul etmişlerdir.

Sıvıların akışı, segmentlerin komşu latis boşluklarına atlayarak ilerlemeleri ile gerçekleşir. Segmentin önündeki potansiyel engelini komşu boşluğa geçmesi, segment ile boşluğun kimyasal bir reaksiyonla birleşmeleri gibi düşünülebilir. Buna göre, sıvı akışı problemine mutlak reaksiyon hızı teorisi uygulanabilir.

Bir sıvının viskozitesinin, h ve y ile orantılı olarak katı benzeri kısmın viskozitesi ile gaz benzeri kısmın viskoziteleri toplamına eşit olduğu varsayılmıştır.

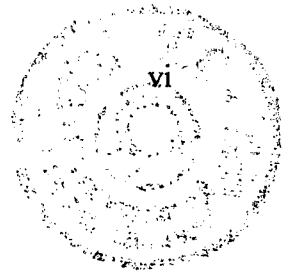
$$\eta = (1-h) \eta_s + h \eta_g$$

Buradan viskozitenin

$$\ln \left(\frac{h}{1-h} \frac{1 - e^{-\frac{h_p v}{kT}}}{e^{-\frac{h_p v}{2kT}}} \frac{v}{v_F^{1/3}} \frac{\eta_{sp}}{T^{1/2}} \right) = a_0 + a_1 \frac{(1-h)}{h} \frac{1}{T}$$

şeklindeki bir eşitliği sağladığı öngörülmüştür. Burada a_0 ve a_1 numuneye özgü sabitler ve a_2 ise ayarlanabilir bir parametre olarak düşünülmüştür. Bu modelle, sıvıların bir geçiş özelliği olan viskozite ile denge özelliği olan boşluk kesri arasında teorik bir köprü kurulmuştur.

Bu çalışmada amaç, SS ve ESS teorisini uygulayarak, benzen, sikloheksan ve siklopentan gibi halka yapılar içeren aklanların viskoz özelliklerini incelemek ve elde edilen sonuçları deneysel sonuçlarla karşılaştırmaktır. Bu noktadan yola çıkılarak, iki farklı numunenin viskoz özellikleri incelenmiş ve deneysel sonuçlara oranla maksimum %6.4 hata bulunmuştur.



SUMMARY

In 1969, Simha and Somcynsky (SS) proposed a Lattice-vacancy model which successfully described liquid polymer systems. The theory was expressed with reduced pressure, volume and temperature parameters,

$$\tilde{p} = \frac{p}{p^*}; \quad \tilde{v} = \frac{v}{v^*} \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*}$$

and it also the ratio of degrees of freedom to the number of segments in a molecule. According to this definition, the SS theory needs four parameters to define a polymeric liquid's equilibrium thermodynamic properties. These are pressure, volume and χ equation of state for SS theory is expressed as,

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \rightarrow \tilde{p} = \tilde{p}(y, \tilde{T}, \tilde{V})$$

In this equation, $y (=1-h)$ is a temperature as characteristic parameters $[p^*, v^*, T^*]$ and measure of flexibility with the magnitude of $\frac{3c}{s}$ which is the ratio of the number of occupied lattice sites to the number of whole sites. The hole fraction can be obtained by minimizing the Helmholtz of the free energy of the system

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_{T, v} = 0 \rightarrow y = (\tilde{T}, \tilde{V}) = 1-h$$

In 1941, Eyring and his collaborators developed the ESS theory to explain the transport phenomena for the simple polymeric liquids. The ESS theory has been used to extent validity equilibrium thermodynamic theories to none-equilibrium phenomena in particular to transport properties. For example, in the model of flow, Eyring and his collaborators assumed that under the influence of stress molecules or their segments successively jump into lattice vacancies, equated with the free volume elements equilibrium thermodynamic.

The flow of liquids was occurred as the displacement of the segments by jumping into the neighbor vacancy by passing over the potential barrier can be thought as a composition of segments and vacancies like a chemical reaction. According to this, absolute reaction rate theory can be applied to the problem of the flowing of liquids. Viscosity of a liquid can be expressed as the terms of viscosity of solid-like body η_s and gas-like body η_g , weighted by the fraction of occupied, y , and unoccupied lattice sites $h(=1-y)$

$$\eta = (1-h)\eta_s + h \eta_g$$

Hence, is proposed that the viscosity assures this equation below.

$$\ln \left(\frac{h}{1-h} \frac{1 - e^{-\frac{h_p v}{kT}}}{e^{-\frac{h_p v}{2kT}}} \frac{v}{v_F^3} \frac{\eta_{sp}}{T^2} \right) = a_0 + a_1 \frac{(1-h)}{h} \frac{1}{T}$$

a_0 and a_1 are characteristic parameters and a_2 is the scaling parameter. A theoretical bridge has been set from viscosity as transport phenomena to the hole fraction as an equilibrium property with this model.

In this study, the purpose is examining the viscose behavior of alkanes which contains ring structures as benzene, cyclohexan or cyclopentane by applying the SS and ESS theories and to compare the result which we obtain from the theories with experimental data related with two different samples have been examined by using the SS and ESS theories and maximum deviation has found as 6.4%

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda bana yardımcı olan danışmanım Yrd.Doç.Dr. M.Hasan ASLAN'a teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmamda bana yardımcı olan TÜPRAŞ ve PETKİM Rafineri çalışanlarına, Fizik Mühendisi Ersin GÖKÇE'ye, Fizik Mühendisi Murat DURAK'a ayrıyeten teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER DİZİNİ

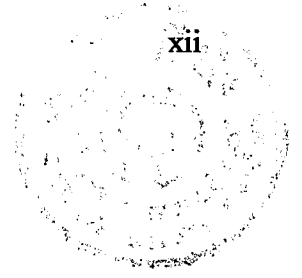
	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
2. SIVI HAL MODELLERİ	3
2.1. Temel Formulasyon	3
2.2. Durumların Karşılıklı Teoremi	6
2.3. Serbest Hacim Teorisi	8
2.4. Smoothed Potansiyeli Modeli	10
2.5. Prigogine Hücre Modeli	11
2.6. Simha - Somcynsky Boşluk Modeli	12
2.7. Karakteristik Parametrelerin Belirlenmesi	13
3. POLİMER SIVILARLA İLGİLİ TEORİLER	15
3.1. Hidrokarbon Sıvılar	15
3.2. Sistem Sabitlerinin Bulunması	16
3.2.1. Segment Sayısı(s)	16
3.2.2. Serbestlik Derecesi (3c)	16
3.2.3. Segment Kütlesi (m_0)	17
3.2.4. Deneysel C_{EXP} ve D_{EXP} Sabitleri	17
3.2.5. Teorik A ve B Sabitleri	17
3.2.6. Karakteristik Parametreler	17
3.3. Hata Hesabı	18
3.4. Sonuçlar	19
4. HİDROKARBONLARIN VİSKOZİTE BOŞLUK İLİŞKİLERİ	26
4.1. Temel Teori	26
4.2. Ess Teorisi	27
4.3. Deneysel Veriler	29
4.4. Bir Geçiş Olayı Olarak Viskozite	30

4.5. Hollerin Viskoziteye Katkısı	32
4.6. Hesaplamalar	33
4.7. a_i ($i=0,1,2$) Sabitlerinin Bulunması	34
4.8. K ve a Sabitlerinin Bulunması	35
4.9. Sonuçlar	35
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	48
<u>EKLER</u>	
EK-1: Numunelere Ait Sabitler Ve Hesaplanan Değerler	
EK- 2: Karakteristik Parametreleri Belirleyen Program	
EK- 3: Hata Hesabı Programı	
EK- 4: Hata Hesabı Sonuçları	
EK-5: a_2 Parametresinin Belirlenmesi	



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

E	Enerji
T	Sıcaklık
K	Boltzman Sabiti
Z	Eşbölüşüm Fonksiyonu
V, v	Hacim
S	Entropi
C_v	Isı Sığası
P	Basınç
H	Hamiltoniyen
m	Kütle
m_0	Segment Kütle
d	Segment Yarıçapı
U	Potansiyel Enerji
P	Momentum Vektörü
r	Konum Vektörü
h, h_0	Planck Sabiti
QF_{conf}	Konfigürasyonel Eşbölüşüm Fonksiyonu
E_{conf}	Konfigürasyonel Enerji
S_{conf}	Konfigürasyonel Entropi
ε	Molekül Çiftleri Arasındaki Etkileşme Enerjisi
ν	Molar Hacim
Φ	Moleküller Arası Etkileşme Potansiyeli
N, N_f	Molekül Sayısı
$V^*, T^*, P^*, \varepsilon^*$	Karakteristik Parametreler
σ	Segment Yarıçapı
P, V, T	İndirgenmiş Basınç, Hacim ve Sıcaklık
Ψ	Hücresinin Merkezinde Bulunan Bir Molekülün Eşbölüşüm Fonksiyonu
$\omega(r)$	Komşu Moleküller Arası Etkileşme Enerjisi
g	Kombinatöriyel Faktörü
$3c$	Serbestlik Derecesi



s	Bir Molekölün Segment Sayısı
$f(T, V)$	Hücre Eşbölüşüm Fonksiyonu
q_z	Koordinasyon Sayısı
R	İdeal Gaz Sabiti
S_{con}	Konfigürasyonel Entropi
g	Kombinatöriyel Faktörü
s	Bir Molekölün Segment Sayısı
η_{sp}	Katı - Benzeri Kısımın Viskozitesi
$\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$	Segment Boyutları
a	Birim Hücre Parametresi
a_0, a_1, a_2	Utracki Sabitleri





1.GİRİŞ

Polimerler, monomer yapıların çoğunun uzun zincir sistem oluşturmaları ile meydana gelir. Bu çalışmada Simha ve Somcynsky yapı teorisine dayanarak yapılan numune incelemesinde elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında PSU numarası 19 olan Hendecane (Cyclohexyl) ve PSU numarası 111 olan Dodecane (Cyclopentyl) numuneleri kullanılmıştır. Herbir numune için hal denklemleri çözülmüş, analizler yapılmıştır. Denklemlerde kullanılan numunelere özgü sabitler ve deneysel P-V-T verileri Cutler tarafından elde edilen deneysel sonuçlardan alınmıştır. Cutler $P=0$ ile 10336,5 bar ve $T=310.96$ ile 408.16 K aralıkları için bazı polimer sıvıların deneysel hacim değerlerini tespit etmiştir. Bu veri kaynağının bir başka önemide kullanılan numunelerinin yapısını oluşturan $n=25$ adet karbona sahip olmalarıdır. Verilerdeki numuneler aynı zamanda simetrik üç dallı yapıya sahiptirler.

Sıvıların viskozitesi, boşluk kesrinin veya serbest hacmin bir fonksiyonu olarak tanımlanır. Lineer zincir yapı polimerler için geçerli olan bu viskozite ifadesi üç dallı alkanlar için geçersizdir. Eyring tarafından geliştirilmiş Eyrings significant structure teorisi (ESS) geliştirilmiştir. Simha ve Somcynsky (SS) geliştirdikleri teori ise hareketli ve düzensiz rastgele dağılımlı boşlukların davranışını inceler. Bu tez çalışmasında Eyrings significant structure teorisi ile Simha ve Somcynsky teorisi arasında bir ilişki kurularak deneysel P-V-T değerleri ile teorik P-V-T değerleri arasında bir oran yapılarak bu teorilerin doğruluğu kanıtlanmıştır. Bu teoriler sıvı yapıyı katı-gaz veya işgal edilmiş-edilmemiş örgü noktalarının bir kompozisyonu gibi düşünürler.

API(American Petroleum Institute) 1950 yıllarında polimer sıvıların denge ve denge dışı özelliklerini araştırmaya başlamıştır. Sonuçlar ve yorumlar geniş P-V-T aralıklarında verilerle sunulmuştur. Eyring bu sonuçları kullanmayı uygun bulmuştur. Bu çalışmanın ana teması bu verilerin ışığında herhangi bir polimer sıvının P-V-T üçlüsünden ikisi biliniyorsa, polimerin karakteristik parametresi ile birlikte üçüncü bilinmeyen bulunabilir. Örneğin P ve T biliniyor olsun önce P ve T karakteristik parametreleri bölünerek teorik P-V-T yüzeyine geçilir elde edilen değerler, tezin ikinci bölümünde belirtilen (2.68) ve (2.69) ifadelerinde kullanılırsa, iki bilinmeyenli iki denklem elde edilmiş olur. Bu denklemler analitik olarak çözülerek teorik V

değeri bulunur ve bu değerde karakteristik parametrelerle çarpılarak kullanılan numunelerin hacmi saptanır. Belirli bir basınç için değişik sıcaklıklarda numunenin hacmi bulunabilir. Bu nedenle her bir basınç için verilen değişik sıcaklıklara karşılık gelen deneysel hacim verileri, teorik olarak hesaplanan hacim değerleri ile karşılaştırmak numunenin o basınç değerindeki davranışını açıklamada oldukça yararlı sonuçlar verir.

Bu hesaplar numunenin istatistikî davranışının hangi basınç ve sıcaklık aralıklarında SS teorisi ile açıklanabileceğini açısından oldukça önemlidir. Ayrıca her bir basınç, hacim ve sıcaklık değerine karşılık gelen ve $h=1-y$ boşluk kesri, değeri hesaplanır. Her bir numune için minimum hataya karşılık gelen α_2 değeri kullanılarak tüm basınç sıcaklıklar için çizilen F-Y grafikleri yer çizilmiştir ve ilginç bir sonuç olarak numunelerin değişimleri doğrusal olduğu görülmüştür. Bu numunelerin özellikleri herbirinin $n=25$ adet karbon atomuna sahip olmasına karşın herbirinde farklı bir halka yapısının yer almasıdır. Halka yapısının cinsi viskoziteyi değiştirmemekle beraber, düşük sıcaklıklar ve yüksek basınçlar bölgesinde numunelere ait eğrilerin bir miktar ayrıldığı görülmüştür. Bunun nedeni ise düşük sıcaklıklar ve yüksek basınçlar bölgesinde boşluk kesrinin oldukça azalması ve buna bağlı olarak halka yapıları arasındaki yapı farklarının sıvı geçişi olaylarının etkili olması olarak düşünülebilir.

2. SIVI HAL MODELLERİ

2.1. Temel Formülasyon

Bir P fiziksel niceliğinin makroskobik denge değeri $\tilde{P}$ olsun. Sistem herhangi bir r kuantum durumunda iken P niceliğinin aldığı değer P_r ise,

$$\tilde{P} = \frac{\sum P_r e^{(-\beta E_r)}}{\sum e^{(-\beta E_r)}} \quad (2.1)$$

ile verilir. (2.1) bağıntısında paydada görülen ifadeye eşbölüşüm fonksiyonu denir,

$$Z = \sum e^{(-\beta E_r)} \quad (2.2)$$

Eşbölüşüm fonksiyonu kapalı olarak sistemin serbest enerjisine bağlıdır,

$$F = -kT \ln(Z) \quad (2.3)$$

Buna göre eğer, bir sistemin eşbölüşüm fonksiyonu bilinirse, sistemin tüm termodinamik özellikleri elde edilebilir.

1. ENERJİ:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right)_V \quad (2.4)$$

2. ENTROPİ:

$$S = k \ln(Z) + kT \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right)_V \quad (2.5)$$

3. ISI SIĞASI:

$$C_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(kT^2 \frac{\partial \ln(Z)}{\partial T} \right)_V \right)_V \quad (2.6)$$

4. BASINÇ:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} \right)_T \quad (2.7)$$

Her bir kuantum durumunun enerjisi, farklı serbestlik derecelerinin katkıları toplamına eşittir. Buradan sistemin eşbölüşüm fonksiyonunun, farklı serbestlik derecelerinin katkılarının çarpımı olduğu anlaşılır.

Bir molekülün eşbölüşüm fonksiyonu başlıca iki terimin çarpımından oluşur. Bunlardan ilki kütle merkezinin konumundan ve hareketinden kaynaklanır ve *öteleme eşbölüşüm fonksiyonu* olarak adlandırılır. Diğer katkı ise dönme ve titreşim gibi diğer serbestlik derecelerinden kaynaklanır ve sıcaklığa bağlı olduğundan ve *dahili eşbölüşüm fonksiyonu* adını alır. Buna göre sistemin eşbölüşüm fonksiyonu,

$$Z = Z_{\text{int}} \cdot Z_{\text{tr}} \quad (2.8)$$

olarak verilir. (2.8) ifadesi CCl_4 ve $C(CH)_4$ gibi yaklaşık olarak küresel simetriye sahip olan karışımlar için oldukça iyi bir yöntemdir. Fakat bu ifade alkoller ve asitler gibi güçlü dipol etkileşimler içeren karışımlar için geçerliliğini kaybeder. Dipolar kuvvetler açığa bağlı olduklarından, bir dipolün dönmesi komşu moleküllerin konumuna bağlıdır. (2.8) ifadesi geçerli ise sistemin konfigürasyonel serbest enerjisi yalnızca öteleme eşbölüşüm fonksiyonuna bağlıdır.

Kütle merkezinin hareketine uyan Hamiltoniyen

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^N (\vec{p}_i)^2 + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (2.9)$$

şeklinde yazılır. Burada P_i inci parçacığının kütle merkezine göre momentumu ve U da N parçacıklı sistemin potansiyel enerjisi olup, $3N$ adet konum koordinatının bir fonksiyonudur.

Sistemin eşbölüşüm fonksiyonu,

$$Z_{\text{tr}} = \frac{1}{N_f h^{3N}} \int \dots \exp(-\beta H) d\vec{p}_1 \dots d\vec{p}_N d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.10)$$

şeklinde ifade edilir. Momentum integrali $(-\infty, +\infty)$ aralığında ve konum integrali sistemin geometrik sınırları dahilinde alınır. (2.9) ifadesi (2.10) da yerine yazılırsa öteleme eşbölüşüm fonksiyonu kinetik ve potansiyel enerjilere bağlı olarak bulunur.

Bunlardan birinci terim,

$$\left[\frac{1}{h} (2\pi m k T)^{1/2} \right]^{3N} \quad (2.11)$$

olup yalnızca sıcaklıkla değişir. Sistemin konfigürasyonu herhangi bir etkisi olmadığından Z_{int} terimi de buna dahil edilebilir. İkinci terim ise,

$$Q = \frac{1}{N_f} \int \dots \int e^{(-\beta U)} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (2.12)$$

şeklindedir. Buna konfigürasyonel eşbölüşüm fonksiyonu denir.

Örneğin ideal gazlar için $U=0$ yazılarak

$$Q = \frac{1}{N_f} \int \dots \int d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N = \frac{1}{N_f} V^N \quad (2.13)$$

elde edilir.

(2.8) ve (2.10) ifadelerinin geçerli olduğu durumlarda hal denklemi yalnızca Q ya bağlıdır. Buna göre (1.7) ifadesi

$$P = kT \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right]_T \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir.

(2.11) terimi Z_{int} terimi ile birleştirilirse

$$Z_{\text{int}}^* = \left[\frac{1}{h} (2\pi m k T)^{1/2} \right]^{3N} Z_{\text{int}} \quad (2.15)$$

olmak üzere sistemin eşbölüşüm fonksiyonu

$$Z = Z_{\text{int}}^* Q \quad (2.16)$$

elde edilir. Buna göre (2.3) ifadesinde verilen serbest enerji ifadesi iki terimin toplamı olarak

$$F = F_{\text{int}} + F_{\text{conf}} \quad (2.17)$$

olarak bulunur. Burada F_{conf}

$$F_{\text{conf}} = -kT \ln Q \quad (2.18)$$

ile verilir.

Konfigürasyonel enerji ve entropi ifadeleri de, (2.4) ve (2.5) temel alınarak şu şekillerde yazılırlar,

$$E_{\text{conf}} = kT^2 \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right]_V \quad (2.19)$$

$$S_{\text{conf}} = k \ln Q + kT \left[\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right]_V \quad (2.20)$$

2.2. Durumların Karşılıklı Teoremi

Tek bileşenli bir molekül sistemi ele alınsın:

1. Eşbölüşüm fonksiyonuna çarpan olarak katılan Z_{int}^* terimi molekül başına düşen hacimden bağımsızdır. Bu yaklaşım CCl_4 ve $C(CH)_4$ gibi yaklaşık olarak küresel simetriye sahip olan moleküller için geçerlidir.

2. (2.10) ile verilen yaklaşım Z_{tr} için kullanılabilir ve hal denklemi (2.14) ile ifade edilir.

3. Potansiyel enerji, mümkün olan tüm i ve j molekül çiftleri arasındaki $\varepsilon(r_{ij})$ etkileşme terimlerinin toplamı şeklinde verilir.

$$U = \sum_{i,j} \varepsilon(r_{ij}) \quad (2.21)$$

Bu yaklaşım, moleküller arası etkileşme kuvvetlerinin toplanabilirliğini (süperpozisyon) ifade eder. Toplanabilirlik, en azından polar olmayan moleküller için iyi bir yaklaşımdır.

4. Molekül çiftleri arasındaki potansiyel enerji (Φ) evrensel fonksiyonu ile ifade edilir.

$$\varepsilon(r) = \varepsilon^* \phi\left(\frac{r}{r^*}\right) \quad (2.22)$$

Burada ε^* ve r^* molekül yapısına bağlı olan karakteristik parametrelerdir. Φ evrensel fonksiyonu için kullanışlı bir yaklaşım Lennard-Jones potansiyelidir.

$$\phi\left(\frac{r}{r^*}\right) = -2\left(\frac{r^*}{r}\right)^6 + 4\left(\frac{r^*}{r}\right)^{12} \quad (2.23)$$

Burada ε^* ve r^* ölçek faktörleri (2.22) ifadesindeki $\varepsilon(r)$ 'nin en küçük değeri aldığı noktalardır. Ölçek faktörlerine başka bir alternatif olarak diameter (σ) kullanılabilir ki, $\varepsilon(\sigma)=0$ dir. Buna göre Lennard-Jones potansiyeli aşağıdaki biçimde ifade edilir:

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon^* \left[-\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right] \quad (2.24)$$

r^* ve σ arasında aşağıdaki ilişki vardır;

$$r^* = 2^{1/6} \sigma$$

(2.25)

Bu yaklaşımların karşılıklı durumlar teoremine götürdüğü gösterilebilir. (2.21) ve (2.22) ifadeleri (2.12) ifadesinde yerlerine yazılır ve $r_1, \dots, r_N$ terimleri r^* ölçek faktörüne bölünürse,

$$Q = \left(\frac{r^{*3N}}{N_f} \right) \int \dots \int e^{\left[-\beta \varepsilon^* \sum_{i,j} \phi \left(\frac{r_{ij}}{r^*} \right) \right]} d \left(\frac{\tilde{r}_1}{r^{*3}} \right) \dots d \left(\frac{\tilde{r}_N}{r^{*3}} \right) \quad (2.26)$$

elde edilir. Bu ifadede r^{*3N} dışında sadece kombinasyon (kT/ε^*) indirgenmiş geometrik hacim (V/r^{*3}) ve N 'ye bağlıdır. Buradan konfigürasyonel eşbölüşüm fonksiyonu kapalı olarak

$$Q = r^{*3N} Q^* \left(\frac{kT}{\varepsilon^*}, \frac{V}{r^{*3}}, N \right) \quad (2.27)$$

şeklinde yazılır. Burada Q^* evrensel bir fonksiyondur. Konfigürasyonel serbest enerji

$$F_{conf} = -kT \ln Q \quad (2.28)$$

$$F_{conf} = N_f(T, v) \quad (2.29)$$

şekline gelir. F fonksiyonu yalnızca sıcaklığa ve bir molekülün hacmine bağlıdır. Böylece konfigürasyonel eşbölüşüm fonksiyonu

$$Q = r^{*3N} \left[q \left(\frac{kT}{\varepsilon^*}, \frac{V}{r^{*3}} \right) \right]^N \quad (2.30)$$

haline gelir. İndirgenmiş ana parametreler şu şekilde tanımlanır;

$$\tilde{T} = \frac{kT}{\varepsilon^*}, \tilde{V} = \frac{V}{r^{*3}}, \tilde{P} = \frac{Pr^{*3}}{\varepsilon^*} \quad (2.31)$$

(2.30) ifadesinin (2.14)'de yerine yazılması ile hal denklemi evrensel halini alır.

$$\tilde{P} = P(\tilde{T}, \tilde{V}) \quad (2.32)$$

Bu fonksiyonun özelliği yalnızca (2.22) ifadesindeki Φ potansiyel fonksiyonuna bağlıdır. (2.32) ifadesi karşılıklı durumlar teoremini ifade eder. (2.31) ifadesindeki indirgenmiş parametreler, P, V, T makroskopik değişkenleri ve moleküler parametreler cinsinden tanımlanmış olur.



2.3. Serbest Hacim Teorisi

Kritik sıcaklığın oldukça altında ve sıvıların katı haldeki kadar yoğun oldukları durumlarda moleküllerin karşılıklı dağılımlarında bir düzenlilik beklenir. Komşu moleküller arası uzaklık, Lennard Jones potansiyeline göre σ (diameter) dan daha küçük olamaz. Çünkü $r < \sigma$ için molekül üzerine çok güçlü itici bir kuvvet etki eder. Yine aynı Lennard Jones potansiyelinden görülebileceği gibi, komşu moleküller arası uzaklıkların ortalama uzaklıktan çok büyük olması istatistiksel olarak olanaksızdır. Bu durum, moleküllerin ortalama uzaklıklar civarında düzenli bir dizilişte bulundukları fikrini verir.

Bu düzenli yapı Prigogine hücre modelinin fiziksel temelini oluşturur. Her molekül kendi hücresi içerisinde hapsolmüştür. Her molekül, hücresi içerisinde yaklaşık olarak küresel simetrik bir potansiyel kuyusunda bulunmaktadır. Moleküller, sürekli olarak, hacimle artan bir frekansla yerlerini değıştirirler. Eğer bir molekülün hücresi içerisinde bulunma süresi yeterince uzunsa, bu yerdeğıştirmeler termodinamik özelliklerin evriminde ihmal edilebilirler. Doğal olarak, geçiş özellikleri bu tasvirin dışında kalırlar.

Hücresinin merkezinde bulunan bir moleküle uyan eşbölüşüm fonksiyonu Ψ ve komşu moleküller arası etkileşme enerjisi, yalnızca moleküller arası uzaklığa bağılı olarak $\omega(r)$ ile gösterilsin. Böylece hücre eşbölüşüm fonksiyonu;

$$\psi = 4\pi \int e^{[-\beta(\omega(r)-\omega(0))]} r^2 dr \quad (2.33)$$

olarak yazılabilir. $\omega(0), \omega(r)$ 'nin hücre merkezinde aldığı değerdir. N molekülli bir sistemin konfigürasyonel eşbölüşüm fonksiyonu

$$Q = \psi^N e^{\left[-\frac{1}{2}\beta N \omega(0)\right]} \quad (2.34)$$

olur. Burada $(-1/2)\beta N \omega(0)$ terimi, tüm parçacıkların hücrelerinin merkezlerinde olmaları durumunda sistemin serbest enerjisidir. Böylece verilen bağıntılar;

$$F_{conf} = \frac{\omega(0)}{2} - kT \ln \psi \quad (2.35)$$

$$E_{conf} = \frac{\omega(0)}{2} + kT^2 \left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial T} \right)_v \quad (2.36)$$

$$S_{conf} = k \ln \psi + kT \left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial T} \right)_v \quad (2.37)$$

$$P = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \omega(0)}{\partial v} \right)_T + kT \left(\frac{\partial \ln \psi}{\partial v} \right)_T \quad (2.38)$$

halini alır.

Yukarıda verilen (2.38) ifadesi oldukça önemlidir. Bu ifadedeki birinci terim potansiyel basınç olup, tüm moleküllerin hücrelerinin merkezlerinde olmaları durumuna karşılık gelir. İkinci terim ise ısısal basınç olup, moleküllerin hücreleri içerisindeki hareketlerinden kaynaklanır.

Komşu moleküller arası ortalama uzaklık (a), bir molekülün hacmine,

$$\mathcal{V} = \left(\frac{1}{\gamma} \right) a^3 \quad (2.39)$$

şeklinde bağlıdır. Burada γ sistemin geometrik yapılanmasına bağlı olan bir sabittir. Yüzey merkezli kübik yapı için $\gamma = \sqrt{2}$ alınır ayrıca σ diameter, r^* minimum $\epsilon(r)$ değerine karşılık gelen r değeri ve v^0 da $r = \sigma$ için moleküler hacim olmak üzere aşağıdaki notasyonlarda kullanılabilir:

$$\mathcal{V}_0 = \left(\frac{1}{\gamma} \right) \sigma^3 \quad (2.40)$$

$$\mathcal{V}^* = \left(\frac{1}{\gamma} \right) r^{*3} \quad (2.41)$$

Hücreinde bulunan bir moleküle etki eden potansiyel sıfırdan sonsuza dek değişen değerler alabilir. Komşu 12 molekülün denge konumlarına yerleşmeleri nedeniyle merkez hücre içinde bulunan bir polihedron içerisinde hareket edebilir. Polihedron, yoğunluk arttıkça $a - \sigma$ yarıçaplı bir küreye yaklaşır. Bu durumda ortalama potansiyel ifadesi,

$$\begin{aligned} 0 < r < (a - \sigma) \text{ için } \omega(r) &= 0 \\ (a - \sigma) < r \text{ için } \omega(r) &\rightarrow \infty \\ r = 0 \text{ için } \omega(r) &= 0 \end{aligned} \quad (2.42)$$

olarak verilir.

Böylece yüzey merkezli kübik örgü için. (2.33) ifadesinde verilen hücre eşbölüşüm fonksiyonu;

$$\psi = \frac{4\pi}{3}(a - \sigma)^3 = \frac{4\pi}{3}\sqrt{2}\left(g^{1/3} - g_0^{1/3}\right)^3 \quad (2.43)$$

şeklinde ifade edilir. (2.38) ve (2.43) denklemlerinden

$$\beta P v = 1 + \left[\left(\frac{g^{1/3}}{g_0^{1/3}} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.44)$$

elde edilir.

2.4. Smoothed Potansiyeli Modeli

Lennard-Jones ve Devonshire modeli $\omega(r)$ potansiyelinin karmaşık durumları için yeterli değildir. Yaklaşık olarak katılar kadar yüksek yoğunluklar için harmonik salınıcı modeli adını verdiğimiz bir yaklaşımla probleme daha doğru bir çözüm bulunabilir. Yoğunluğun sıvılar mertebesinde olduğu durumda ise Smoothed potansiyeli modeli kullanılabilir. Smoothed potansiyeli modeli şu yaklaşım üzerine kuruludur:

$$\begin{aligned} 0 < r < (a - \sigma) & \text{ için } \omega(r) - \omega(0) = 0 \\ (a - \sigma) < r & \text{ için } \omega(r) - \omega(0) \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (2.45)$$

Sistemin latis enerjisi için Lennard-Jones ve Devonshire modelinde olduğu gibi;

$$\omega(0) = z\varepsilon^* \left[A \left(\frac{g^*}{g} \right)^4 - 2B \left(\frac{g^*}{g} \right)^2 \right] \quad (2.46)$$

alınabilir. Burada A ve B sistemin geometrik yapısına bağlı olan sabitlerdir. Yüzey merkezli kübik latis için, a birim hücre parametresi olmak üzere, en yakın Z=12 komşu a , ikinci en yakın 6 komşu $a\sqrt{2}$ ve üçüncü en yakın 24 komşu $a\sqrt{3}$ vb. uzaklığındadır. Buna göre;

$$A = 1.011 \text{ ve } B = 1.2045 \quad (2.47)$$

olur. Hücre eşbölüşüm fonksiyonu daha önce incelenen (2.43) ifadesine benzer ve yalnızca yoğunluğa bağlıdır

$$\psi = \frac{4\pi}{3} r^* \left(\frac{g}{g^*} \right) \left[1 - \frac{1}{2^6} \left(\frac{g^*}{g} \right)^{1/3} \right]^3 \quad (2.48)$$

Buna göre (2.35), (2.36), (2.37) ve (2.38) ifadeleri aşağıdaki şekillerde düzenlenirler;

$$f_{conf} = -3kT \ln \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{g^*}{g} \right)^{1/3} \right] + kT \ln \left(\frac{g^*}{g} \right) + \frac{Z\varepsilon^*}{2} \left[A \left(\frac{g^*}{g} \right)^4 - 2B \left(\frac{g^*}{g} \right)^2 \right] \quad (2.49)$$

$$e_{conf} = \frac{Z\varepsilon^*}{2} \left[A \left(\frac{g^*}{g} \right)^4 - 2B \left(\frac{g^*}{g} \right)^2 \right] \quad (2.50)$$

$$S_{conf} = -k \ln \left(\frac{g^*}{g} \right) + 3k \ln \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{g^*}{g} \right)^{1/3} \right] \quad (2.51)$$

$$Pv = Z\varepsilon^* \left(\frac{g^*}{g} \right)^2 \left[2A \left(\frac{g^*}{g} \right)^2 - 2B \right] + kT \left[1 - \frac{1}{2^{1/6}} \left(\frac{g^*}{g} \right)^{1/3} \right]^{-1} \quad (2.52)$$

2.5. Prigogine hücre modeli

Polimer sıvıların istatistiki termodinamiği üzerine yapılan çalışmalarda, moleküller sisteminin bir kristal örgü gibi düşünülmesi, oldukça doğru sonuçlar vermiştir. Bilindiği üzere, polimerler, uzun zincir moleküllerdir. Doğrusal, halkalı veya dallanmış yapılarda olabilirler. Polimer molekülünün her zincir halkasına bir segment denir ve her segmentin varsayılan kristal örgüsünün bir düğüm noktası olduğu düşünülmektedir.

Molekülün iki segmenti arasındaki potansiyel enerji;

$$\varepsilon(r) = \varepsilon^* \left[A \left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - 2B \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right] \quad (2.53)$$

ile verilen Lennard-Jones potansiyelidir. Sıkı paketlenmiş hekzagonal yapı için $A = 1.011$ ve $B = 1.2045$ bulunmuştur. N tane s -mer'den oluşan bir molekül (s tane segment) sisteminin konfigürasyonel eşbölüşüm fonksiyonu

$$Z = gf(T, V)^{3cN} e^{(-\beta E_0)} \quad (2.54)$$

ile verilir. Burada, g kombinatöriyel faktörü, sistemin kaç farklı şekilde oluşturulabileceğini veren, bir nevi dejenerasyondur. $f(T, F)$, (2.29) ifadesinde verilen, hücre eşbölüşüm fonksiyonudur ve $3c$ ise sistemin serbestlik derecesidir. Örgünün toplam enerjisi;

$$E_0 = \frac{1}{2} N q_z \varepsilon^* \left[A \left(\frac{\mathcal{G}^*}{\mathcal{G}} \right)^4 - 2B \left(\frac{\mathcal{G}^*}{\mathcal{G}} \right)^2 \right] \quad (2.55)$$

ile verilir. Burada q_z , segment merkezinin en yakın komşu moleküllerle oluşturduğu çiftlerin sayısıdır ve z koordinasyon sayısı olmak üzere;

$$q_z = s(z - 2) + 2 \quad (2.56)$$

ile verilir. (2.3) ve (2.7) bağıntıları kullanılarak hal denklemi;

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 2^{-1/6}} + \frac{2}{\tilde{T}} \left[\frac{A}{\tilde{V}^4} - \frac{B}{\tilde{V}^2} \right] \quad (2.57)$$

şeklinde indirgenmiş formda bulunur. Burada indirgenmiş değişkenler;

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*}, \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*}, \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (2.58)$$

karakteristik parametreler;

$$P^* = \frac{q_z \varepsilon^*}{v^*}, \quad V^* = \frac{M_0 \mathcal{G}^*}{N_A}, \quad T^* = \frac{q_z \varepsilon^*}{ck} \quad (2.59)$$

olarak tanımlanırlar. Karakteristik parametreler arasındaki bağıntı;

$$\frac{P^* V^*}{T^*} M_0 = \frac{c}{s} R \quad (2.60)$$

ile verilir. Burada M_0 bir segmentin kütlesi ve R ideal gaz sabitidir. P^*, V^*, T^* karakteristik parametreleri, deneysel *PVT yüzeyi* ile teorik *PVT* yüzeyinin üstüste çakıştırılması ile elde edilirler. Bu parametreler her sistemin karakteristik özelliklerini belirleyen parametrelerdir.

2.6 Simha-Somcynsky Boşluk Modeli

Simha-Somcynsky boşluk modeline göre, aynen kristal katılardakine benzer şekilde, polimer sıvı örgü yapılarında da boşluklar olduğu kabul edilir. N tane s -mer molekülünden oluşan bir sistemde N_h tane boşluk varsa, dolu düğüm noktaları sayısının toplam düğüm noktası sayısına oranı;

$$y = \frac{sN}{sN + N_h} \quad (2.61)$$

ile verilir. İndirgenmiş konfigürasyonel eşbölüşüm fonksiyonu da;

$$Z_{conf} = g(N, y) \left[\mathcal{G}_f(\tilde{V}, y) \right]^{cN} e^{\left[\frac{E_0(\tilde{V}, y)}{kT} \right]} \quad (2.62)$$

şeklinde yazılır. Boşluk modeline göre kombinatoriyel faktörü, boşluklar ve segmentler ile doldurulmuş olan örgü noktalarının karışımından ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle kombinatoriyel faktörü için şu ifade kullanılabilir:

$$g(N, y) = y^{-N} (1 - y)^{-sN \left(\frac{1-y}{y} \right)} \quad (2.63)$$

(2.55) ifadesi s-mer için genişletilirse E_0 örgü enerjisi için

$$E_o = \frac{1}{2} y N q_z \varepsilon^* \left[A \left(\frac{g^*}{\omega} \right)^4 - 2B \left(\frac{g^*}{\omega} \right)^2 \right] \quad (2.64)$$

elde edilir. Burada $\omega = \frac{yV}{Ns}$ ile verilir.

(2.62) ifadesinde yer alan v_f' ye serbest hacim denir. Varsayılan örgüdeki boşluk miktarını verir.

$$v_f = v^* \left\{ y \left[(y\tilde{V})^{1/3} - 2^{-1/6} \right] + (1-y)(y\tilde{V})^{1/3} \right\}^3 \quad (2.65)$$

(2.65) ifadesindeki birinci terim dolu hücrelerdeki segment içi boşluklardan ve ikinci terim latis içerisindeki boş hücrelerden kaynaklanır.

2.7. Karakteristik Parametrelerin Belirlenmesi

(2.62) ifadesinde verilen konfigürasyonel eşbölüşüm fonksiyonu ifadesi (2.3) ifadesinde verilen serbest enerji fonksiyonunda yerine yazılırsa, sistemin serbest enerjisi

$$\begin{aligned} F_{conf} &= -kT \ln(Z_{conf}) \\ &= NkT \ln(y) + kTsN \left(\frac{1-y}{y} \right) \ln(1-y) - 3kTcN \left\{ \ln \left[(y\tilde{V})^{1/3} - 2^{-1/6} y \right] + \frac{1}{3} \ln v^* \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} y N q_z \varepsilon^* (y\tilde{V})^{-2} \left[1.011 (y\tilde{V})^{-2} - 2.409 \right] \end{aligned} \quad (2.66)$$

elde edilir. Denge durumunda serbest enerjinin y 'ye göre türevi sıfır olmalıdır:

$$\left(\frac{\partial \tilde{F}}{\partial y} \right)_{\tilde{V}, \tilde{T}, c/s} = 0 \quad (2.67)$$

$$\frac{s}{3c} \left[\frac{s-1}{s} + \frac{\ln(1-y)}{y} \right] = \frac{\eta - \frac{1}{3}}{1-\eta} + \frac{y}{6\tilde{T}} (y\tilde{V})^{-2} \left[2.409 - 3.033 (y\tilde{V})^{-2} \right] \quad (2.68)$$

Burada $\eta = 2^{-\frac{1}{6}} y(y\tilde{V})^{-\frac{1}{3}}$ alınmıştır. Basınç ifadesi ise

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = P[\tilde{V}, \tilde{T}; y(\tilde{V}, \tilde{T})] \quad (2.69)$$

şeklindedir. Buradan hal denklemi

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{1}{1-\eta} + \frac{2y}{\tilde{T}}(y\tilde{V})^{-2} [1.011(y\tilde{V})^{-2} - 1.2045] \quad (2.70)$$

olarak bulunur.

Denge halinde bulunan bir sistem için (2.68) ve (2.70) eşitliklerinin sağlanması gereklidir. Bu ise uygun P, V, T, y dörtlülerinin seçilmesiyle mümkün olur. Bu iki denklemin çözümü analitik olarak olanaksız görülmektedir. Bu nedenle sayısal yöntemlere baş vurulur. Bunun için önce $P=0$ bar alınıp V^* ve T^* parametreleri bulunur. Daha sonra uygun bir yöntemle P^* parametresi deneysel verilerden bulunur. Yapılan sayısal analiz sonucunda (2.68) ve (2.70) denklemlerinin atmosferik basınç altında ($P=0$ bar)

$$\ln \tilde{V} = A + B\tilde{T}^{\frac{3}{2}} \quad (2.71)$$

formunda yazılabilir. Teorik P, T, V değerleri ile deneysel P, V, T değerleri birbirine P^*, V^*, T^* sabit değerleri ile bağlıdır. O halde deneysel değerler arasında (2.71)'e benzer bir ilişki bulunmaktadır.

$$\ln V = C + DT^{\frac{3}{2}} \quad (2.72)$$

(2.72) ifadesinin (2.71) ifadesine oranlanması ile

$$V^* = e^{(C-A)} \quad \text{ve} \quad T^* = \left(\frac{B}{D}\right)^{\frac{2}{3}} \quad (2.73)$$

olarak bulunur, ϵ^* ve P^* parametreleri de (2.59) ve (2.60) ifadeleri kullanılarak hesaplanabilir.

Karakteristik parametreler oldukça önemlidirler. Herhagi bir polimer sıvının karakteristik parametreleri bilinirse, P - V - T üçlüsünden herhangi ikisi verildiği zaman üçüncüsü kolaylıkla bulunabilir. Örneğin, P ve V biliniyor, T soruluyor olsun. Önce P ve F karakteristik parametrelere bölünerek, teorik P - F - T yüzeyine geçilir. Elde edilen değerler (2.68) ve (2.69) ifadelerinde yerlerine yazılırlar. Böylece iki bilinmeyenli iki denklem elde edilmiş olur. Bu denklemler çözülerek teorik T değeri bulunur ve bu da karakteristik parametre ile çarpılarak numunenin sıcaklığı saptanır.

3. POLİMER SIVILAR İLE İLGİLİ TEORİLER

3.1 Hidrokarbon Sıvılar

Hidrokarbonlar, temel bir yapının pek çoğunun birleşerek, uzun bir zincir oluşturması ve bu zincirin sonuna bir radikalın eklenmesiyle meydana gelirler. Giriş bölümünde verilen SS teorisine dayanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçların, deneysel sonuçlarla büyük bir uyumluluk göstermesi nedeniyle numunelerin analizinde bu teori kullanılacaktır. Eyring(University of Utah, Saltlake City), SS teorisini kullanarak lineer ve üç dallı yapıdaki alkanların istatistikî termodinamiği üzerine bazı çalışmalar yapmış ve deneyle oldukça uyumlu sonuçlar elde etmiştir. Bu çalışma ise sözü edilen araştırmaların devamı niteliğinde olup, üç dallı yapıda terminal segmentler yerine benzen, siklohegzan ve siklopentan gibi halka yapıların eklenmesi ile elde edilen numunelerin termodinamik özelliklerinin belirlenmesine yöneliktir.

Bu çalışmada giriş de anlatılan temel teorilere dayanılarak, verilen iki numune üzerine çalışılacaktır. Her bir numune için (2.68) ve (2.70) denklem sistemi çözülerek analizler yapılacaktır. Fakat öncelikle bu denklemlerde ve karakteristik parametrelerin belirlendiği (2.59) ve (2.72) denklemlerinde bulunan, numunelere özgü sabitlerin elde edilmesi gerekir. Ayrıca deneysel PVT verilerine ihtiyaç vardır. Bu amaçla Cutler ve arkadaşları tarafından elde edilen deneysel sonuçlar kullanılmıştır. Cutler ve arkadaşları, $P=0$ ile 10336.5 bar ve $T=310.96$ ile 408.16 K aralıkları için bazı hidrokarbon sıvıların deneysel hacim değerlerini bulmuşlardır. Kullanılan bu veri kaynağının önemli özelliklerinden biri, tüm numunelerin, iskelet yapısını teşkil eden $n=25$ adet karbona ve simetrik üç dallı yapıya sahip olmalarıdır. Bu da sistematik olarak yapı değişikliklerinin incelenmesini olanak sağlar.

Yukarıdaki açıklamaların ışığında, her bir numuneye ait segment sayılan, serbestlik dereceleri ve diğer karakteristik sabitlerin nasıl belirlendiği aşağıda ayrıntıları ile verilmektedir.

3.2. Sistem Sabitlerinin Bulunması

Sistem sabitleri segment sayısı(S), serbestlik derecesi(3c), segment kütlesi(M0), deneysel Cexp ve Dexp sabitleri, teorik A ve B sabitleri, karakteristik parametreler olarak sıralayabiliriz. Bu sabitler aşağıda daha ayrıntılı açıklanacaktır.

3.2.1. Segment Sayısı (S)

Prigogine hücre modeline göre, her bir monomer, varsayılan örgüde bir düğüm noktası olarak kabul edilir. Lineer ve dallanmış yapılar için yapılmış olan incelemelerde, segment sayısı karbon sayısı olarak alınmıştır. Bu çalışmada ise benzen, siklohegzan ve siklopentan gibi halka yapılan içeren, lineer veya dallanmış yapılar üzerinde durulacaktır. Halka yapının zincire eklenmesi, şöyle bir soruyu beraberinde getirir: Acaba eklenen bu halka sanki örgüde nasıl yerleşecektir? Bütün halkayı bir örgü noktasına yerleştirmek olanaksızdır. Çünkü diğer noktalarda CH , CH_2 ve CH_3 birimleri vardır.

Halkadaki karbon sayısı kadar örgü noktası işgal etmesi de olanaksızdır. Çünkü halkadaki karbonlar arası uzaklık küçük olduğundan örgü yapısına uymayabilir. Bu nedenle halka yapıların başka bir teknikle daha küçük alt birimlere bölünmeleri gerekir. Eyring, yapmış okluğu çalışmalarda, lineer bir molekülün ucuna bağlı olan halkayı, aynı karbona sahip lineer bir yapıyla karşılaştırarak, halkaların lineer segment karşılıklarını bulmuştur. İncelenilecek olan üç farklı halkanın lineer segment karşılıkları aşağıdaki gibidir:

$$\begin{aligned} \text{BENZEN} &\rightarrow s = 4.6 \\ \text{SİKLOHEGZAN} &\rightarrow s = 5.3 \\ \text{SİKLOPENTAN} &\rightarrow s = 4.4 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Buna dayanılarak incelenen numunelerin s değerleri, lineer yapıda bulunan karbon sayısı ile halkaların (3.1) ifadesinde verilen lineer karşılıklarının toplanması ile elde edilir.

3.2.2 Serbestlik Derecesi (3c)

İdeal olarak esnek bir zincirin dış hacme bağlı serbestlik derecelerinin sayısı

$$3c = 3s - (s - 1) - (s - 2) = s + 3 \quad (3.2)$$

ile verilir. Bağıntıdaki $s-1$ terimi, bağ gerilmesinin ve $s-2$ terimi de bağ-açı deformasyonunu verir. $s=1$ monomeri için $3c=3$ olur. Gerçek bir molekülde bir iç dönmenin etkisi belki çevredeki moleküller ile elde edilebilir ve $3c$ gibi sabit bir tamsayı olarak tanımlanamaz. Prigogine, c değerini belirlemede şöyle bir yol izlemiştir. İncelenen molekül öyle s segmente bölünsün ki, $3c$ değeri (3.2) ifadesinde belirtilen ideal değerini alsın. Bu çalışmada ise alternatif bir metot olarak, molekülün s segment sayısı, lineer iskelet yapıyı oluşturan karbon sayısı ile, (3.1) ifadesinde verilen, halkaların lineer segment karşılıkları toplamı olarak alınacaktır, c değeride, deneyle en uyumlu sonucu veren bir sabit olarak alınacaktır.

3.2.3. Segment Kütlesi (M_0)

Bir segmentin kütlesi, molekül kütesinin s değerine bölünmesi ile elde edilir:

$$M_0 = \frac{\text{Molekül Kütlesi}}{s} \quad (3.3)$$

3.2.4. Deneysel C_{EXP} ve D_{EXP} sabitleri

Bu sabitler, atmosfer basıncında deneysel verilerin $\ln V = C_{EXP} + D_{EXP} T^{3/2}$ bağıntısından elde edilirler. Grafiğin eğimi D_{EXP} ve $\ln V$ eksenini kestiği nokta ise C_{EXP} değerini verir. Her bir numune için, atmosfer basıncında, deneysel verilerin bu bağıntıya göre değişimi Ek-1 'de verilmektedir.

3.2.5. Teorik A ve B sabitleri

Atmosfer basıncında (2.68) ve (2.70) denklem sisteminin çözülmesi sonucunda V ile T değerleri arasında bir ilişki tespit edilecektir. Bu V ile T değerleri, belirli sınırlar aralığında

$$\ln \tilde{V} = A + B\tilde{T}^{3/2} \quad (2.71)$$

denklemini ile verilen forma konulursa en küçük kareler metodu ile A ve B sabitleri elde edilir.

3.2.6. Karakteristik Parametreler

(2.68) ve (2.70) teorik denklem sisteminin çözümünden elde edilen A ve B sabitleri ile deneysel C_{EXP} ve D_{EXP} sabitlerinin (2.59) ve (2.72) ifadelerinde

kullanılmaları ile elde edilirler. Burada V^* karakteristik parametresinin birimi cc/g 'dir. Bazen bunu cc/mol (v^*) birimi ile kullanmak daha yararlı olur.

$$g^*(cc/mol) = \frac{M_0}{s} V^*(cc/g) \quad (3.4)$$

(2.68) ve (2.70) denkleminin çözümü analitik olarak olanaksızdır. Bu nedenle sayısal çözümlerle işlemler yapılmıştır. Numune analizi için gereken A ve B sabitleri ile karakteristik parametreler Ek-2'de verilen *SS.FOR* programı ile yapılmıştır.

3.3. Hata Hesabı

Her bir basınç ve sıcaklık değerine karşılık gelen teorik hacim değerini hesaplamış ve bunlar deneysel hacim değeri ile karşılaştırılarak, deneyden % sapma miktarı hesaplanmıştır:

$$\%Hata = 100 \frac{DeneyiselHacim - TeorikHacim}{DeneyiselHacim} \quad (3.5)$$

Kaynaklarda deneysel veriler, belirli bir basınç için değişik sıcaklıklarda numunenin hacmi şeklinde verilmiştir. Her bir basınç için verilen değişik sıcaklıklara karşılık gelen deneysel hacim değerler grubunu teorik olarak hesaplanan hacim değerler ile karşılaştırmak, numunenin o basınç değerindeki davranışını açıklamada oldukça yararlı sonuçlar verir. Bu nedenle her bir basınca karşılık gelen ortalama hata ve standart sapma hesap edilmiştir:

$$\%OrtalamaHata = \frac{ToplamHata}{N} \quad (3.6)$$

$$\%StandartSapma = 100 \frac{\left[\sum (V_{Deneyisel} - V_{Teorik})^2 \right]^{1/2}}{N} \quad (3.7)$$

Burada N , deneysel veri sayısıdır. Benzer olarak tüm basınç-sıcaklık ikilileri için hacimdeki genel ortalama hata ve hacimdeki genel standart sapma değerleri hesap edilmiştir.

Bu hesaplar, numunenin istatistiki davranışının hangi basınç ve sıcaklık aralıklarında SS teorisi ile açıklanabileceğini göstermesi açısından oldukça önemlidir.

Ayrıca her bir basınç, hacim ve sıcaklık değerine karşılık gelen serbest hacim ve $h=1-y$ ile tanımlanan ve sanki örgüde bulunan boşluk miktarının toplam düğüm noktası sayısına oranını veren boşluk kesri değerleri de hesaplanmıştır.

Yine (2.68) ve (2.70) denklem sisteminin analitik çözümünün olanaksız olması nedeniyle hata hesabında da sayısal yöntemler kullanılmıştır. Bu amaçla yazılan HATA.FOR programı Ek-3 'te ve bu programı kullanarak elde edilen sonuçlar Ek-4 'te verilmiştir.

3.4. Sonuçlar

İki farklı numune için elde edilen segment sayıları (s), serbestlik dereceleri ($3c$), segment kütleleri (M_0), teorik A ve B sabitleri, deneysel C_{EXP} ve D_{EXP} sabitleri, ($V^*, T^*, P^*, v^*, \epsilon^*$) karakteristik parametreleri ile hata hesabı sonuçlarından olan hacimdeki genel ortalama hata, hacimdeki en büyük hata ve hacimdeki genel standart sapma değerleri eklerde yer almaktadır.

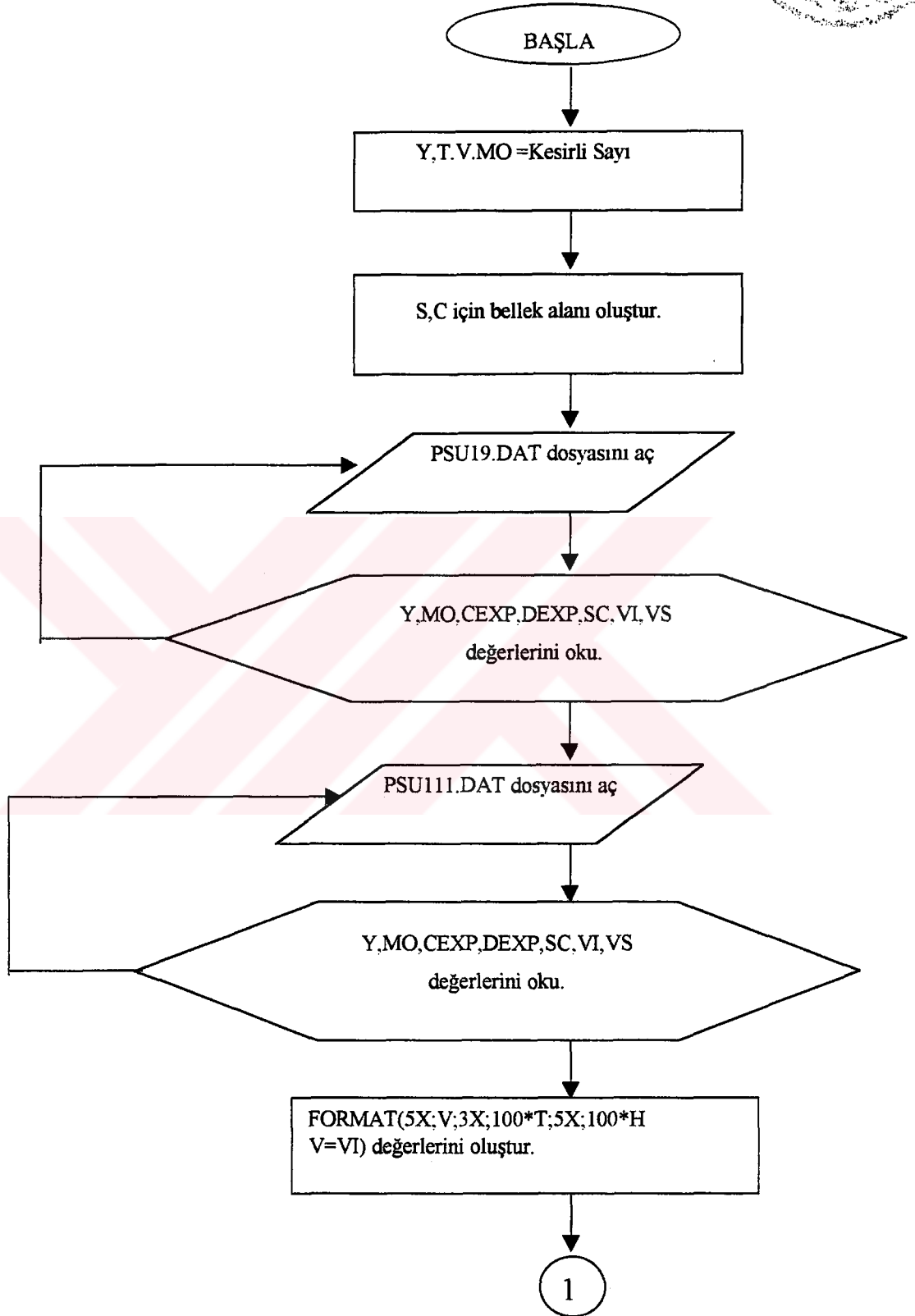
$P=0$ ile 10336.5 bar ve $T = 37.8$ ila 135.0 °C aralıklarında iki farklı numune üzerine yapılan çalışmalarda en büyük hata PSU-111 için 22% olarak elde edilmiş olup, deneysel sonuçlarla nedenli uyumlu sonuçlar bulunduğunu göstermektedir.

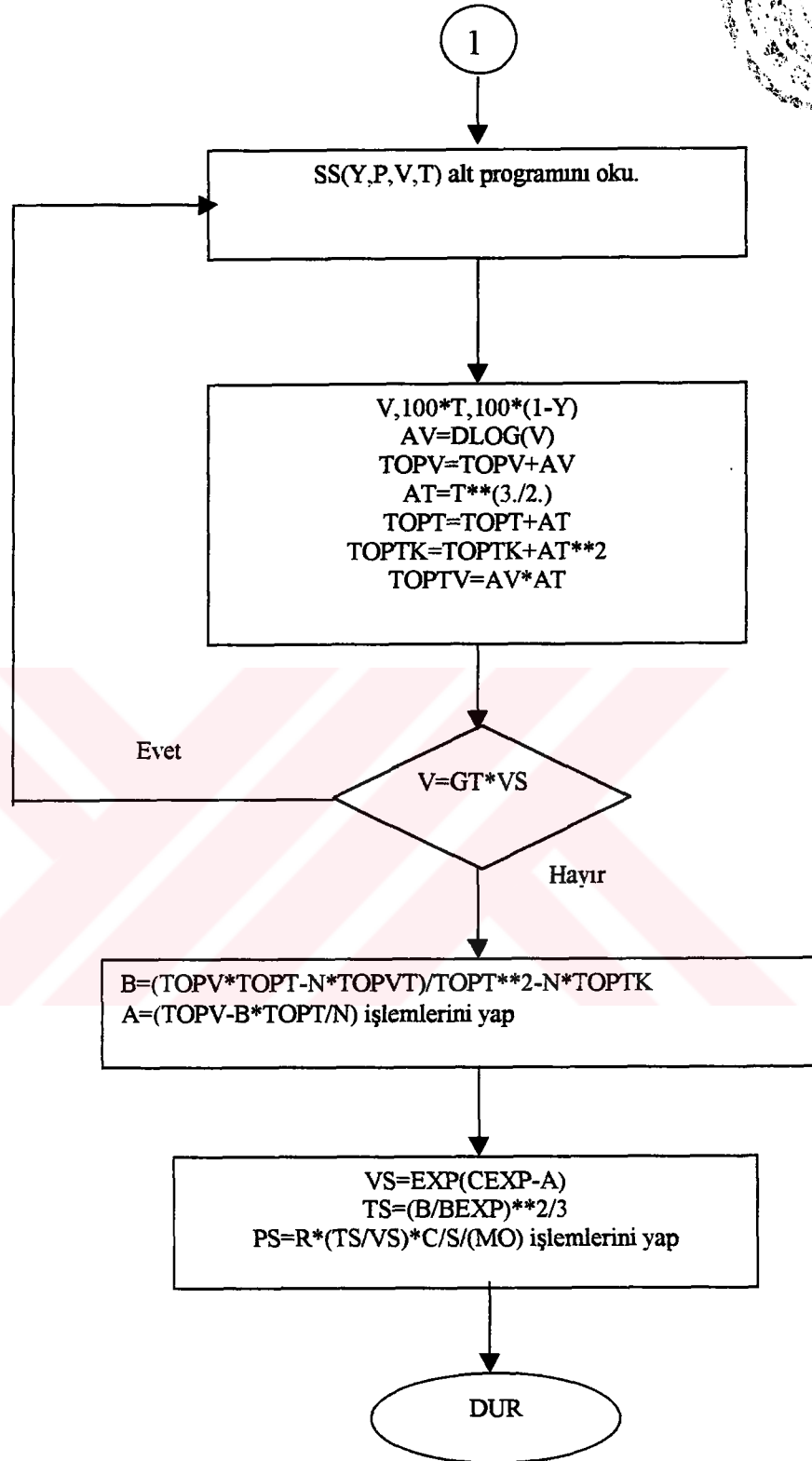
Ek-4 'te ise her bir numune için, HATA.FOR programının çıktıları yer almaktadır. Bu çıktılarda her bir basınç ve sıcaklık için boşluk kesri (h veya $1-y$) serbest hacim (v_f), deneysel hacim (V_{EXP}) deneysel ve indirgenmiş sıcaklık (T ve T) ve %hata değerleri yer almaktadır. Ayrıca ortalama hata ve ortalama standart sapma değerleri ile hacimdeki genel ortalama hata ve hacimdeki genel standart sapma değerleri de verilmiştir.

Bulunan Sonuçlar;

PSU NO	19	111
$-10^{-2} A$	12.66	12.54
$10^5 B$	52.0756	49.7562
$10^{-2} C_{EXP}$	0.780	1.071
$10^5 D_{EXP}$	2.7250	2.8422
V^*	1.1439	1.1458
T^*	15399.7	14525.4
P^*	7705.7	7709.8
%ORT. HATA	0.14	0.22
%MAX. HATA	0.33	0.55

Karakteristik Parametrelerin Belirlenmesi Programı Akış Şeması(EK2)





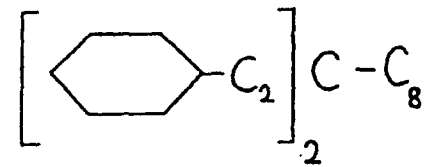
İNCELENEN NUMUNELER

PSU	NUMUNE ADI	MOLEKÜL YAPISI
-----	------------	----------------

19	1 - CYCLOHEXYL -	
----	------------------	--

	3 (2 - CYCLOHEXYLETHYL)	
--	---------------------------	--

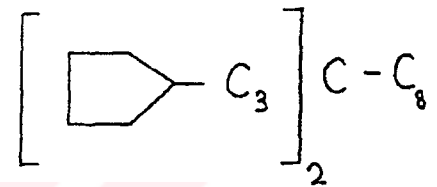
	HENDECANE	
--	-----------	--



111	1 - CYCLOPENTYL -	
-----	-------------------	--

	4 (3 - CYCLOPENTYLPROPYL)	
--	-----------------------------	--

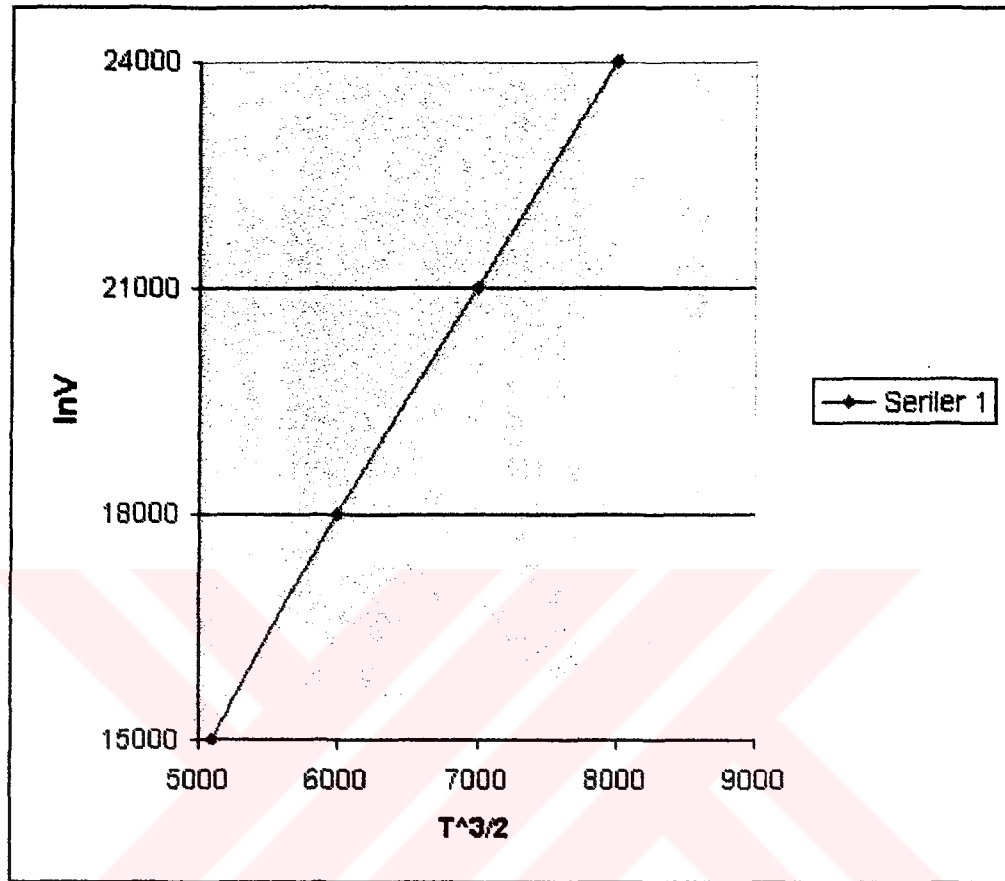
	DODECANE	
--	----------	--



Cexp ve Dexp Sabitleri Grafikleri

PSU 19

1-cyclopentyl-4(3-cyclopentylpropyl)dodecane

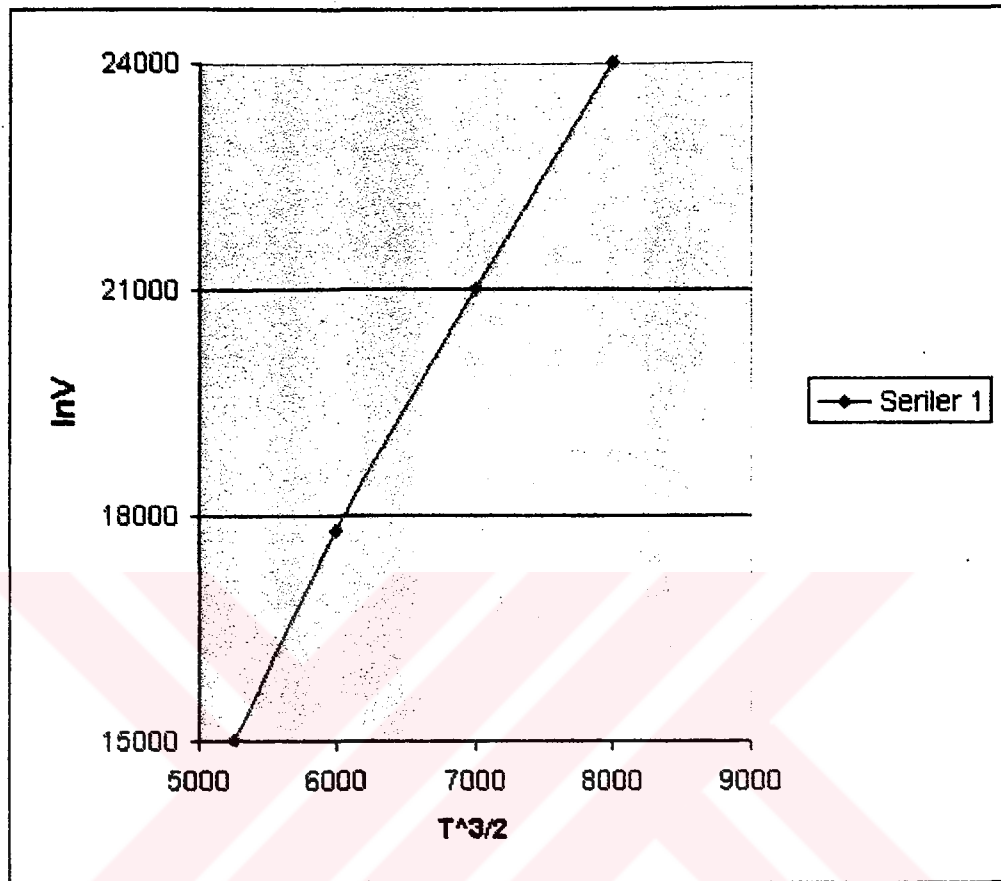


$$\ln V = 1.071 \cdot 10^{-2} + 2.8422 \cdot 10^5 T^{\frac{3}{2}}$$

T ^{3/2}	lnV
5100	15000
6000	18000
7000	21000
8000	24000
9000	27000

PSU 111

1-cyclohexyl-3(2-cyclohexylethyl)hendecane



$$\ln V = 0.780 \cdot 10^{-2} + 2.7250 \cdot 10^5 T^{\frac{3}{2}}$$

T ^{3/2}	lnV
5250	15000
6000	17800
7000	21000
8000	24000
9000	27000

4. HİDROKARBONLARIN VİSKOZİTE-BOŞLUK İLİŞKİLERİ

4.1 Temel teori

Son zamanlarda, sıvıların viskozitesini boşluk kesrinin veya serbest hacimin fonksiyonu olarak ifade etmek oldukça popüler hale gelmiştir. Utracki lineer zincir moleküller için viskoziteyi $\eta = a_0 + a_1/h + a_2$ şeklinde ifade etmiştir. Taikyue , bu ifadenin lineer zincir moleküller için doğru fakat üç dallı alkanlar için geçersiz olduğunu göstermiştir. Taikyeu daha sonraki çalışmasında Eyring tarafından basit sıvılar için geliştirilmiş olan ESS teorisini modifiye ederek, SS boşluk modeli ile arasında köprü kurmuştur.

Yaklaşık kırk yıl kadar önce, Eyring basit sıvılardaki transport olaylarını incelerken ESS teorisini (Significiant Structure Theory) geliştirmiştir. ESS teorisi, denge termodinamik teorilerinden denge dışı olaylara dek uzanan ve özellikle geçiş olaylarının incelenmesinde geniş bir kullanım alanı bulmuştur. Örneğin akış modelinde, Eyring ve arkadaşları, zorlama etkisinde moleküllerin ve onların segmentlerinin latis boşluklarına atlayabildiklerini kabul etmişlerdir.

SS ve ESS gibi sanki örgü teorileri oldukça hareketli ve rastgele dağılımlı boşlukların varlığından bahsederler. Bu teoriler, sıvı yapıyı katı-gaz veya işgal edilmiş-edilmemiş örgü noktalarının bir kompozisyonu gibi düşünürler. Eyring ve arkadaşları katı gibi ve gaz gibi segmentlerin sayılarının

$$N_a \frac{v_s}{v} \quad \text{ve} \quad N_a \frac{v - v_s}{v}$$

olduğunu düşündüler. Burada v ve v_s , erime noktasında sıvı ve katı haldeki hacimleridir. N_a ise Avogadro sayısıdır. Yaklaşımlarına göre, erime noktasında gaz gibi segmentlerin sayısı sıfır olur. SS teorisine göre, doluluk kesri, basınç ve sıcaklığa bağlıdır. $y(P, T) = 1 - h$ olmak üzere

$$y = \frac{sN}{sN + N_h} \quad (4.1)$$

ile hesaplanır. Burada s , N , N_h sembolleri sırası ile bir molekülün segment sayısını, sıvının molekül sayısını ve sıvıdaki boşluk sayısını göstermektedir. Boşluk kesri SS

teorisinde denge özelliği olarak alınır, geliştirilmiş ESS teorisi kullanılarak, *n-mer* sıvıların geçiş özellikleri için bir model Eyring tarafından geliştirilmiştir. Geliştirilmiş ESS teorisinde, SS teorisindeki boşluk kesri kavramı da yer almaktadır.

4.2. Ess Teorisi

Burada referans'da verilen ESS teorisi izah edilecektir. Sıvıların akışı, bir kimyasal reaksiyon süreci gibi düşünülebilir. Sıvıların akışı, segmentlerin komşu latis boşluklarına atlayarak ilerlemeleri ile gerçekleşir. Segmentin önündeki potansiyel engelini aşarak komşu boşluğa geçmesi, segment ile boşluğun kimyasal bir reaksiyonla birleşmeleri gibi düşünülebilir. Buna göre, sıvı akışı probleminde mutlak reaksiyon hızı teorisi kullanılabilir. Eyring 'in reaksiyon hızı teorisine uygun olarak, bir segmentin komşu boşluğa geçme frekansı ;

$$k' = \kappa \frac{kTF^*}{h_p F} e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)} \quad (4.2)$$

ile verilir. Burada E_a aktivasyon enerjisi, h_p Planck sabiti, κ 'transmission' sabiti ve F segmentlerin komşu boşluğa atlamadan önceki ve F^* da aktif kompleksin eşbölüşüm fonksiyonlarıdır.

Bir sistemin eşbölüşüm fonksiyonu, sistemin farklı serbestlik derecelerine karşılık gelen eşbölüşüm fonksiyonlarının çarpımına eşittir. F_T öteleme, F_R dönme ve F_V titreşim eşbölüşüm fonksiyonları olmak üzere, normal ve aktif halin eşbölüşüm fonksiyonları;

$$\begin{aligned} F &= F_T^{C_T} F_R^{C_R} F_V^{C_V} \\ F^* &= F_T^{C_T^*} F_R^{C_R^*} F_V^{C_V^*} \end{aligned} \quad (4.3)$$

ile verilir. Burada $C_T, C_T^*, C_R, C_R^*, C_V, C_V^*$ uygun olarak normal ve aktif halin öteleme, dönme ve titreşim serbestlik dereceleridir.

Bir serbestlik derecesi için öteleme eşbölüşüm fonksiyonu ;

$$F_T = \frac{\sqrt{2\pi m_0 kT}}{h_p} \left(\frac{v_f}{N_a} \right)^{1/3} \quad (4.4)$$

ile verilir.

s segmente sahip bir molekül $3s-x$ normal titreşim moduna sahiptir. Lineer esnek bir molekül için $x=6$, lineer katı molekül için $x=5$ ve bir serbestlik derecesine sahip, engellenemez iç dönme hareketi olan molekül için $x=7$ 'dir. Harmonik osilatör tipindeki bir titreşim enerjisi için titreşim eşbölüşüm fonksiyonu;

$$F_v = \prod_{i=1}^{3s-x} \frac{e^{\left(\frac{h_p \nu_i}{2kT}\right)}}{1 - e^{\left(\frac{h_p \nu_i}{kT}\right)}} \quad (4.5)$$

ile verilir. Burada çarpım $3s-x$ titreşim modu üzerinden alınır. İfadedeki ν_i ,i'inci titreşim modunun frekansıdır. Paydadaki eksponansiyel ifade harmonik salıncının sıfır nokta enerjisinden kaynaklanır.

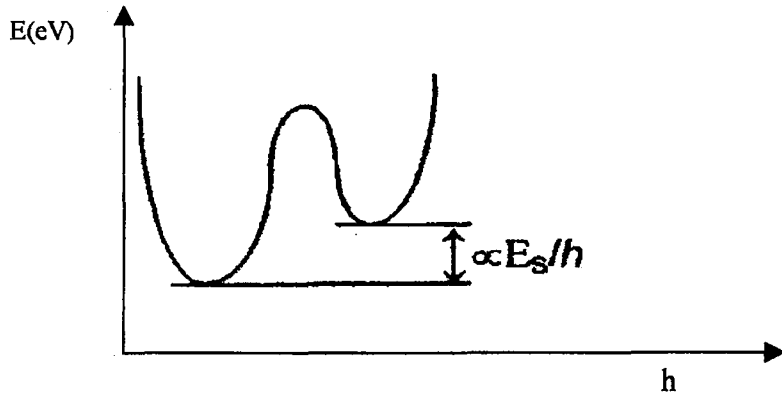
Normal ve aktif hallerin eşbölüşüm fonksiyonlarının oranı

$$\frac{F}{F^*} = F_T^{C_T'} F_R^{C_R'} F_V^{C_V'} \quad (4.6)$$

şeklinde verilir. Burada $C_T' = C_T - C_T^*$ gibi olmak üzere, normal ve aktif haldeki serbestlik derecelerinin farkına eşittir. Tepkime koordinatlarında, normal halin titreşim serbestlik derecelerinden biri aktif halin öteleme serbestlik derecesine dönüşür. Çünkü aktive hale gelinmesini sağlayan, normal halin titreşimidir. Bu nedenle $c_v'=1$ olmaktadır. Normal halin öteleme serbestlik derecesi sayısının aktif halden bir fazla olduğu kabulü ile (4.6) ifadesi

$$\frac{F}{F^*} = \frac{e^{\left(\frac{h_p \nu}{2kT}\right)} \sqrt{2\pi m_0 kT} \left(\frac{\nu_f}{N_a}\right)^{1/3}}{1 - e^{\left(\frac{h_p \nu}{2kT}\right)} h_p} \quad (4.7)$$

haline gelir. Burada ν , aktif halde öteleme serbestlik derecesine dönüşen, normal haldeki titreşim serbestlik derecesine karşılık gelen modun frekansıdır. Bir segmentin komşu boş latis noktasına geçebilmesi için önündeki potansiyel engelini aşması gerekir. Bu engele aktivasyon enerjisi denir ve E_A ile gösterilir. Dolu bir örgü noktası ile boş bir latis noktası farklı derinliklerdeki potansiyel kuyuları olup, aralarındaki enerji farkı süblimleşme enerjisi ile doğru, komşu boşluk kesriyle ters orantılıdır.



Şekil 4.1. Segmentin komşu boş örgü noktasına sıçrayabilmesi için önündeki potansiyel enerji engelini aşması gerekir. Buna aktivasyon enerjisi denir. Aktivasyon enerjisi süblimleşme enerjisi ile doğru, komşu boşluk kesri ile ters orantılıdır.

Aktivasyon enerjisi

$$E_A = \frac{E_s}{h} = -\frac{1-h}{2h} a' q_z \phi \quad (4.8)$$

ile verilir. Burada a' orantı sabiti, q_z koordinasyon sayısı ve Φ 'de

$$\phi = \varepsilon^* \left[1.011 \left(\frac{1}{y\tilde{V}} \right)^4 - 2.409 \left(\frac{1}{y\tilde{V}} \right)^2 \right] \quad (4.9)$$

ile verilen etkileşme potansiyelidir.

4.3. Deneysel Veriler

1950 'lı yıllarda API (American Petroleum Institute) araştırma projesi desteği ile Pennsylvania State Üniversitesi 'nde bir takım hidrokarbon sıvıların P - V - T ve viskozite ölçümleri yapılmıştır . Proje kapsamında çalışmalar, n-parafinden başlanıp, sistematik yapı değişiklikleri gözönüne alınarak karışımlara dek genişletilmiştir. Araştırmalar sürecinde hacim ile zincir uzunlukluğu, çift bağ ve halkalar arasındaki ilişkilerin eldesi amaçlanmıştır. Özellikle n-parafinler için büyük zincir uzunluklarında ve geniş P - V - T aralıklarında veriler mevcuttur. Bulunan sonuçlar ve yorumları referanslarda belirtildiği gibi pek çok rapor, tez ve makaleler şeklinde yayınlanmıştır. Eyring, sonuçların birliği ve uygunluğu açısından API veri setlerini kullanmayı uygun bulmuş ve SS teorisini bu probleme uygulamıştır.

4.4. Bir Geçiş Olayı Olarak Viskozite

Bir sıvının viskozitesi, y ağırlığında katı-benzeri kısmın viskozitesi h ağırlığında gaz-benzeri kısmın viskozitesi toplamı olarak varsayılmıştır

$$\eta = \frac{f}{\dot{s}} = (1-h)\frac{f_s}{\dot{s}} + h\frac{f_g}{\dot{s}} = (1-h)\eta_s + h\eta_g \quad (4.10)$$

Burada s ve g alt indisleri katı ve gazı belirtmek için kullanılmışlardır. İfadedeki f 'shear stress' ve s ise 'strain' hızıdır. η_g terimi, katı küreler için, gazların kinetik teorisinden hesaplanabilir.

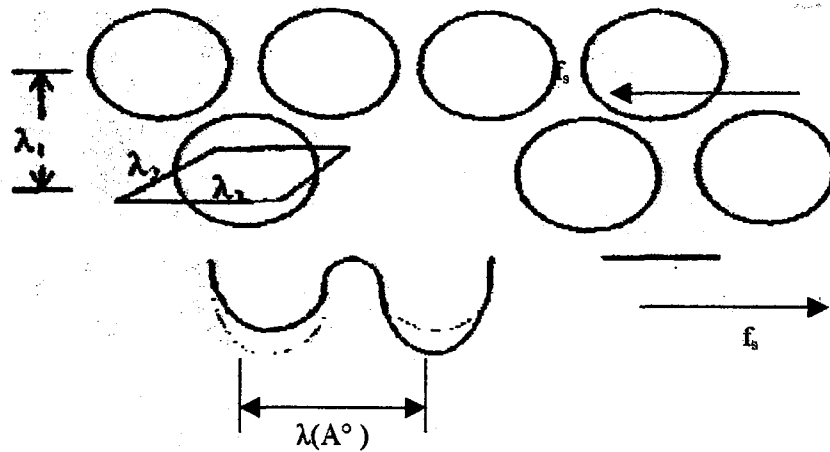
$$\eta_g = \frac{5}{16d^2} \left(\frac{m_0 k T}{\pi} \right)^{1/2} = \eta_{gc} T^{1/2} \quad (4.11)$$

Burada d , segment yarıçapı ve m_0 segment kütlesidir.

"Strain" hızı Eyring tarafından

$$\dot{s} = \sum_i \frac{\lambda \cos \theta_i}{\lambda_1} k_i e^{\left(\frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda \cos \theta_i}{2kT} \right)} \quad (4.12)$$

olarak hesaplanmıştır. Toplam tüm z komşu pozisyonları üzerinden alınır. Eğer boş bir latis noktası varsa, komşu segment buna sıçrayabilir. λ_2, λ_3 çarpımı, segmentin temas yüzeyi ve λ_1 'de 'shear stress' in uygulandığı iki tabaka arası uzaklıktır. λ , ise iki denge noktası arasındaki mesafedir.



Şekil 4.2: Sıvıda segmentler arası mesafeler: λ_2, λ_3 çarpımı segmentin temas yüzeyi ve λ_1 'de kesme geriliminin uygulandığı iki tabaka arası uzaklıktır. λ ise iki denge noktası arasındaki mesafedir.

θ_i açısı, segmentin komşu i 'inci boşluğa yerdeğiştirme vektörü ile 'shear stress' arasındaki açıdır. Molekülün $\lambda/2$ kadar ilerleyerek potansiyel engelinin tepesine ulaşması ile, 'shear stress' tarafından yapılan iş $f_s \lambda_2 \lambda_3 \cos \theta_i \lambda/2$ 'dir. Normal halden aktif hale gelindiğinde, yani segment bulunduğu potansiyel kuyusundan çıkıp, önündeki engelin tepesine ulaşınca şu iki olaydan biri gerçekleşir: Aktif kompleks ya geri döner yani segment çıktığı kuyuya yeniden düşer, yada reaksiyon tamamlanır yani segment önündeki boş latis noktasına geçer. Bu durum göz önüne alınarak, 'strain' hızı

$$\dot{s} = \sum_i \frac{\lambda \cos \theta_i}{\lambda_1} k_i \left[e^{\frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda \cos \theta_i}{2kT}} - e^{-\frac{\lambda \cos \theta_i}{2kT}} \right] \quad (4.13)$$

olarak bulunur. Burada k_i , $f_s = 0$ için, segmentin komşu boşluğa geçme frekansdır. Yaklaşık olarak tüm k_i , değerleri eşit varsayıp, k' olarak alınabilir. Newton akışı için

$$\frac{\lambda_2 \lambda_3 \lambda \cos \theta_i}{2kT} \ll 1$$

yaklaşımı kullanılarak (4.13) ifadesi kuvvet serisine açılır ve viskozitenin katı kısmı ifadesinde yerine yazılırsa

$$\eta_s = \frac{f_s}{\dot{s}} = \frac{f_s}{\frac{\lambda}{\lambda_1} \frac{f_s \lambda_2 \lambda_3 \lambda}{kT} \sum_{i=1}^{z/2} \cos^2 \theta_i} = \frac{\lambda_1 kT 6s}{\lambda^2 \lambda_2 \lambda_3 k' q_z h} \quad (4.14)$$

elde edilir $\cos^2 \theta_i$ 'lerin toplamı, segmentlerin ve bunların boşluklara sıçramalarının rastgele olduğu kabul edilerek

$$\sum_{i=1}^{z/2} \cos^2 \theta = \frac{q_z h}{6s} \quad (4.15)$$

olarak hesaplanmıştır. $q_z h/6s$ ifadesi, segmente en yakın komşu boşlukların sayısını verir. (4.14) ifadesindeki λ , λ_1 , λ_2 , λ_3 terimleri, segmentin molar hacmi ile ilişkilendirilebilir. Hegzagonal yapı için ;

$$\lambda_2 \lambda_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 \quad \lambda_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad , \quad \lambda = a \quad \frac{a^3}{\sqrt{2}} = \frac{v}{N_a} \quad (4.16)$$

olarak hesaplanmıştır. Burada a , sanki örgünün birim hücre parametresidir. (4.2), (4.8), (4.9), (4.11), (4.14), (4.16) denklemlerinin (4.10) denkleminde yerlerine yazılmaları ile katı kısmın viskozitesi

$$\eta_{sp} = \eta - \eta_g = \eta - h \frac{5}{16d^2} \left(\frac{m_0 kT}{\pi} \right)^{1/2} = (1-h)\eta_s \quad (4.16a)$$

$$\eta_{sp} = \frac{3\sqrt{2} s N_a h_p F (1-h)}{q_z \kappa v F^* h} e^{-a' \frac{(1-h) q_z \phi}{2 h k T}} \quad (4.16b)$$

$$\eta_{sp} = \frac{6 s \sqrt{\pi m_0 k} N_a}{q_z \kappa v} \frac{e^{\frac{h_p v}{2 k T}}}{1 - e^{\frac{h_p v}{k T}}} \frac{(1-h)}{h} \left(\frac{v_F}{N_a} \right)^{1/3} T^{1/2} e^{-a' \frac{(1-h) q_z \phi}{2 h k T}} \quad (4.17)$$

olarak bulunur. Bu ifadelerin düzenlenmesi ile

$$\ln \left(\frac{h}{1-h} \frac{1 - e^{\frac{h_p v}{k T}}}{e^{\frac{h_p v}{2 k T}}} \frac{v}{v_F^{1/3}} \frac{\eta_{sp}}{T^{1/2}} \right) = a_0 + a_1 \frac{(1-h)}{h} \frac{1}{T} \quad (4.18)$$

elde edilir. Burada

$$a_0 = \ln \left(\frac{6 s \sqrt{\pi m_0 k} N_a^{2/3}}{q_z \kappa} \right) \quad (4.19)$$

$$a_1 = -a' \frac{q_z \phi}{2 k} \quad (4.20)$$

şeklinde verilen iki sabittir.

4.5. Hollerin Viskoziteye Katkısı

Kesim 4.3 de sıvı içerisinde bulunan, boşlukların rastgele dağılmış ve oldukça hareketli olmaları nedeniyle gaza benzetildikleri ve bunların viskozitelerinin gazların kinetik teorisinden yola çıkılarak (4.11) denklemi ile hesaplanabileceği belirtilmiştir.

Gaz kısmın viskozitesi sıcaklığın karesi ile doğru orantılı olup, orantı katsayısı (4.11) denkleminde görülen, maddeden maddeye değişen η_{gc} sabitleridir. η_{gc} sabitlerinin elde edilebilmesi için, sıvı molekülüne sahip olan bir segmentin kütlesi (m_0) ve yarıçapı (d) değerleri bilinmelidir. Yapılan hesaplamalarda m_0 segment kütlesi için daha önceden bulunan değerler kullanılmıştır. Molekül içerisindeki CH , CH_2 ve CH_3 elemanlarının hacimleri sırasıyla 6.78, 10.23, ve 13.67 $^{cc}_{mol}$ olarak bulunmuştur. Üç dallı bir molekülün merkezinde bir CH , uçlarında birer CH_3 ve içinde $s-4$ tane CH_2 bileşeni vardır. Buradan yola çıkılarak segmentlerin ortalama hacim ve yarıçapları

$$v = \frac{v_{CH} + (s-4)v_{CH_2} + 3v_{CH_3}}{s}$$

$$d = \left(\frac{3\nu}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (4.21)$$

bağıntılarından hesaplanabilir. 2 numune için elde edilen η_{gc} değerleri EK1' de verilmiştir.

DeneySEL veri sınırları dahilinde numuneler için en yüksek sıcaklık (408.16° K) ve en düşük basınçta (atmosfer basıncı) hesaplanan gaz kısmın viskozitesi değerleri, ki bu sıcaklık ve basınç değerleri gaz kısmın viskoziteye katkısının en fazla olduğu değerlerdir, EK1'de verilmiştir. Hesaplamalar göstermiştir ki gaz kısmının viskozitesinin ihmal edilebileceği anlaşılmıştır.

4.6. Hesaplamalar

Utracki lineer n-alkanlar için SS teorisinden hesaplanan boşluk kesrinin viskozite için bir ölçek parametresi olduğunu göstermiştir. Utracki çalışmalarında Bölüm-2 'de sözü edilen, n düğüm noktasına sahip ideal esnek bir zincir için yazılan $3c=s+3$ bağıntısını kullanmış, buradan viskozite ile boşluk kesri arasında

$$\ln \eta = a_0 + a_1 Y_s \quad (4.22)$$

şeklinde bir ifade türetmiştir. Burada

$$Y_s = \frac{1}{a_2 + h} \quad (4.23)$$

şeklinde tanımlanan bir fonksiyondur. Bağıntıdaki $a_1 = 0.79$ ve $a_2 = 0.07$ parametreleri Utracki katsayılarıdır.

Utracki 'nin bu yaklaşımı lineer zincir moleküller için oldukça iyi sonuçlar vermesine karşın, üç dallı alkanlar için yetersiz görülmüştür. Eyring, Utracki 'den farklı olarak, n karbona sahip bir alkanın segment sayısının $s=n$ olacağı ve $3c$ serbestlik derecesinin ayarlanabilir bir parametre olduğu düşüncesinden yola çıkarak üç dallı alkanlar için deneyle oldukça uyumlu sonuçlar elde etmiştir.

(4.23) ifadesinde h değerine ilave edilen a_2 parametresi akış için gerekli olan ilave boşluk kesridir. Benzer bir yaklaşımla, a_2 parametresi, (4.8) denklemindeki aktivasyon enerjisi ifadesindeki, aktivasyon enerjisi ile ters orantılı olan boşluk kesrine ilave edilmelidir. Buna göre (4.18) denklemi

$$F_h = a_0 + a_1 Y_h \quad (4.24)$$

şeklinde lineerize edilebilir. Burada

$$F_h = \ln \left(\frac{h}{1-h} \frac{1 - e^{-\frac{h_p v}{kT}}}{e^{-\frac{h_p v}{2kT}}} \frac{v}{v_F^{1/3}} \frac{\eta_{sp}}{T^{1/2}} \right) \quad (4.25)$$

$$Y_h = \frac{1-h}{h+a_2} \frac{1}{T} \quad (4.26)$$

olarak verilmektedir.

Yapılacak olan hesaplamalarda kullanılacak olan, tüm basınç ve sıcaklıklardaki boşluk kesri, molar hacim ve molar serbest hacim değerleri Bölüm- 1 'de izah edildiği üzere hesap edilmiş ve Ek-4 'te verilmiştir. Yine numunelere özgü V^* , P^* , T^* , ϵ^* karakteristik parametreleri, $3c$ serbestlik dereceleri, s segment sayılan ile segmentlerin koordinasyon sayılan q_z/s değerleri, ayrıca hesaplamalarda kullanılacak olan C-C titreşim frekansının değeri $\nu = 3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Ayrıca her bir numuneye ait a' sabitinin bulunabilmesi için, (4.20) denkleminde görüldüğü gibi (4.9) bağıntısından Φ Lennard- Jones potansiyelinin hesaplanması gerekir. Lennard- Jones potansiyeli yV çarpımına bağlıdır. yV çarpımı, sıcaklık ve basınçla az değişen bir fonksiyondur. Numuneler için hesaplanan maksimum ve minimum yV çarpımları, ortalama değerlerinden maksimum % 3 sapmaktadır. Bu nedenle tüm basınç ve sıcaklık değerleri için hesaplanan yV çarpımlarının ortalaması kullanılarak, tüm basınç ve sıcaklıklarda geçerli kabul edilebilecek bir potansiyel ifadesi elde edilebilir.

4.7. a_i ($i=0,1,2$) Sabitlerin Bulunması

(4.26) denkleminde görülen a_2 terimi ayarlanabilir bir parametre olarak düşünülmektedir. Bu parametre, viskozite hesabı için hatayı minimize eden değeri alacak şekilde belirlenmelidir. Bunun için $a_2 = 0.0000$ 'dan başlanılarak, $a_2 = 0.1000$ değerine kadar arttırılır. Her bir a_2 değeri için tüm basınç ve sıcaklıklar için F_h ve Y_h büyüklükleri hesaplanır. Bu büyüklükler en küçük kareler metodu ile lineerize edilerek her bir a_2 değerine karşılık gelen a_0 ve a_1 sabitleri bulunur. Yine her bir a_2 değeri için deneysel veriler kullanılarak hesap edilen $F_{b \text{ exp}}$ değerleri ile (4.24) denkleminde hesaplanan $F_{b \text{ teo}}$ değerleri tüm basınç ve sıcaklıklar için karşılaştırılarak her bir a_2 değeri için %hata hesaplanır. Böylece her bir a_2 değerine karşılık bir %hata değeri elde edilmiş olur.

Bunların arasından minimum hataya karşılık gelen a_2 ile bu a_2 kullanılarak yapılan lineerleştirmeden hesap edilen a_0 ve a_1 , değerleri tespit edilerek hesaplamalarda kullanılırlar.

Her bir numune için tespit edilen a_i ($i=0,1,2$) değerleri ile bunlar kullanılarak hesaplanan F_h ve viskozite için bulunana %hata değerleri EK1 'de yer almaktadır.

Hatayı minimize eden a_2 ve buna karşılık gelen a_0 ve a_1 , parametrelerinin tespiti Ek-5 'de verilen A2BUL.FOR programı ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca her bir numune için minimum hataya karşılık gelen a_2 değeri kullanılarak, tüm basınç ve sıcaklıklar için çizilen F_h-Y_h grafikleri verilmiştir.

4.8. K ve a Sabitlerinin Bulunması

K ve a' sabitleri, a_0 ve a_1 , parametrelerinin tespit edilmelerinin ardından (3.19) ve (4.20) denklemlerinin kullanılmasıyla hesap edilirler. Her bir numune için bulunan değerler EK1'de yer almaktadır. Yapılan hesaplamalarda her bir numune için elde edilen a_0 , a_1 , a_2 , K ve a' sabitleri ile F_h ve viskozite için hesaplanan %hata değerleri EK1' de verilmiştir.

4.9. Sonuçlar

a_2 parametresinin tespitinde F_h 'daki %hata baz alınmıştır. Numune analizi sürecinde F_h 'daki maksimum %hata PSU 19 numaralı numunede olup, %4.2 olarak bulunmuştur. PSU 111 numunesi için hesaplanan F_h 'daki %hata değerleri %0.54 ile %1.46 arasında değişmektedir. F_h değerleri kullanılarak hesap edilen viskozite değerlerindeki maksimum %hata PSU 19 numaralı numunede olup, %6.4 olarak bulunmuştur. Diğer numune için hesaplanan viskozitedeki %hata değerleri %1.33 ile %4.06 arasında değişmektedir.

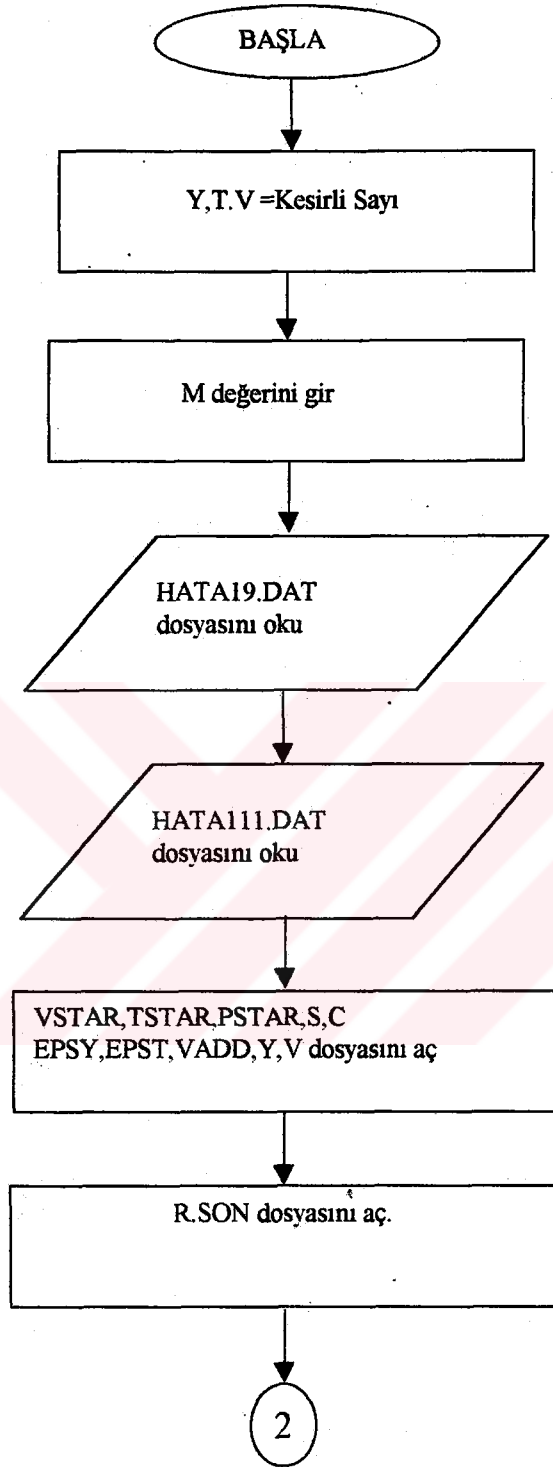
Gaz kısmın viskoziteye katkısı da incelenmiş olup, tüm basınç ve sıcaklıklar için, tüm numuneler üzerinden maksimum %0.67 olarak hesaplanmış ve ihmal edilebileceği düşünülmüştür. Tüm numuneler için hesaplanan η_{gc} değerleri ile gaz kısmın viskoziteye olan maksimum katkıları EK1'de verilmektedir.

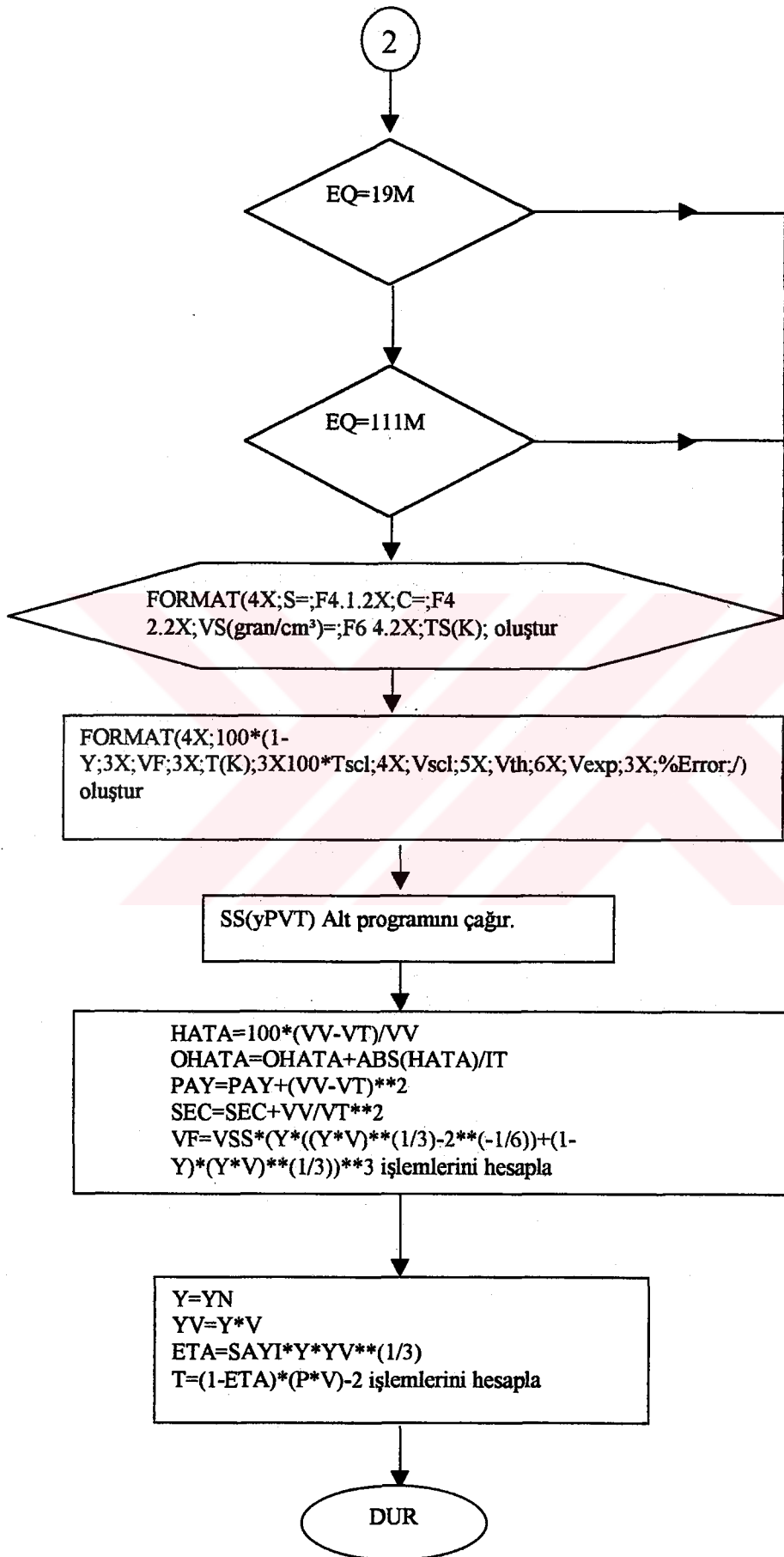
Her bir numune için minimum hataya karşılık gelen α_2 değeri kullanılarak, tüm basınç ve sıcaklıklar için çizilen $F_h - Y_h$ grafikleri verilmiştir. Demekki, halka yapının cinsi viskoziteyi etkilememektedir. Ancak düşük sıcaklıklar ve yüksek basınçlar bölgesinde iki numuneye ait eğrilerin bir miktar ayrıldığı görülmüştür. Bunun nedeni ise, düşük sıcaklıklar ve yüksek basınçlar bölgesinde boşluk kesrinin oldukça azalması ve bunu bağlı olarak, halka yapılar arasındaki küçük yapı farklılıklarının bile transport olayında etkili olması şeklinde yorumlanabilir.

Bulunan Sonuçlar,

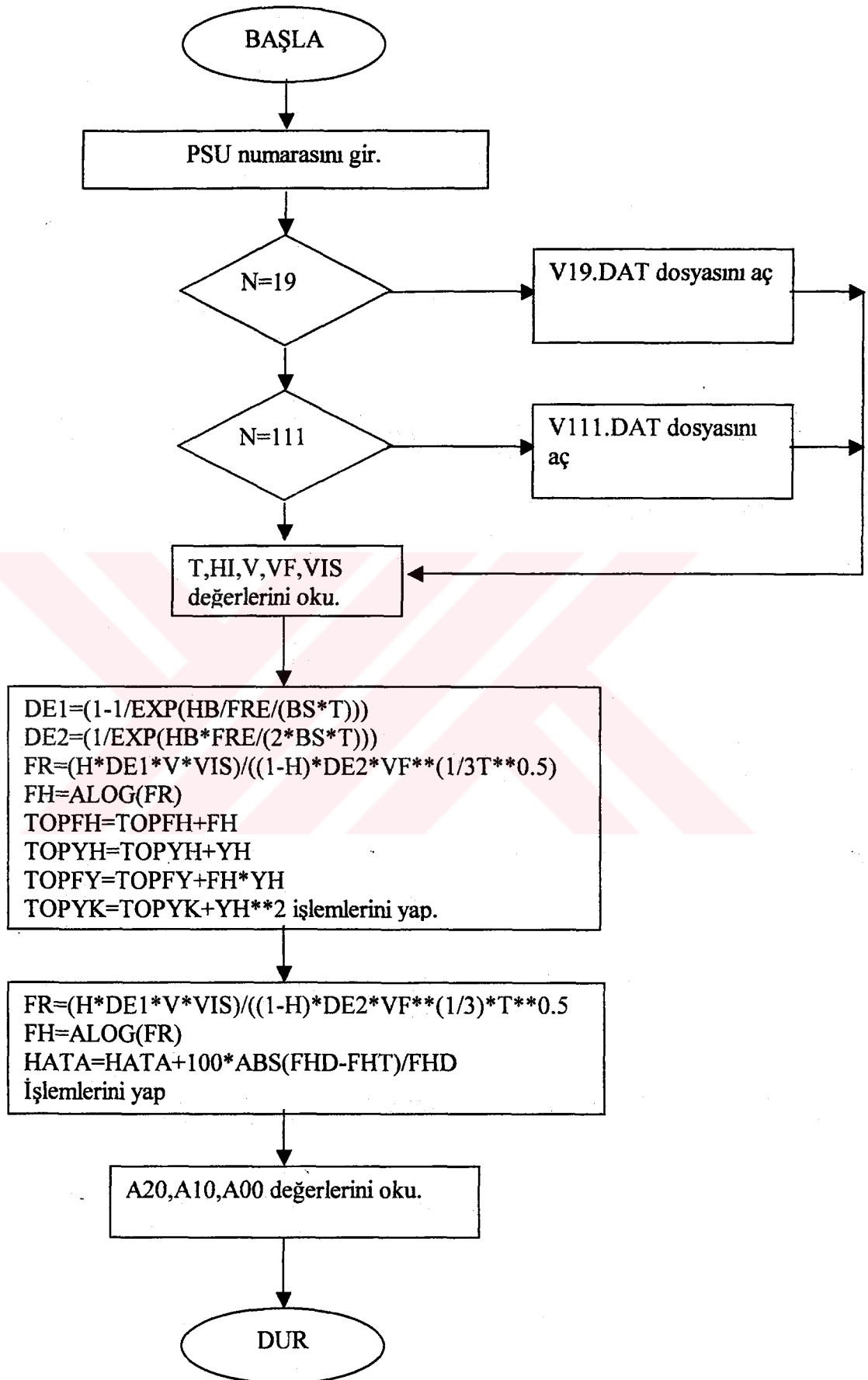
$-a_0$	8.5949	8.4353
$10^6 \eta_{ge}$ (CGS)	4.68	4.64
% HATA (VİSKOZİTE)	6.40	1.33
% HATA (F_h)	4.32	0.54
% HATA (F_h)	4.32	0.54
PSU NO	19	111
%MAX HATA	0.33	0.55
%STAN. SAPMA	0.01	0.02

Hata Hesabı Programı Akış Şeması(EK3)

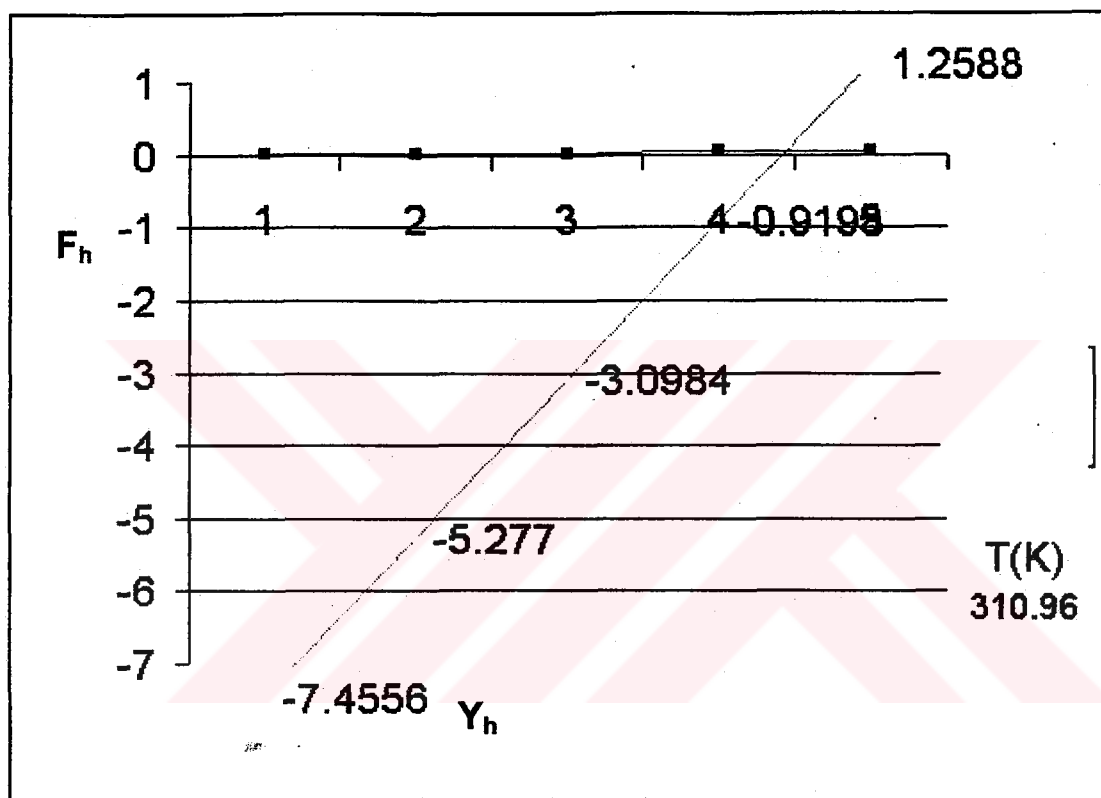




a2 Parametresinin Belirlenmesi Programı Akış Şeması (EK5)



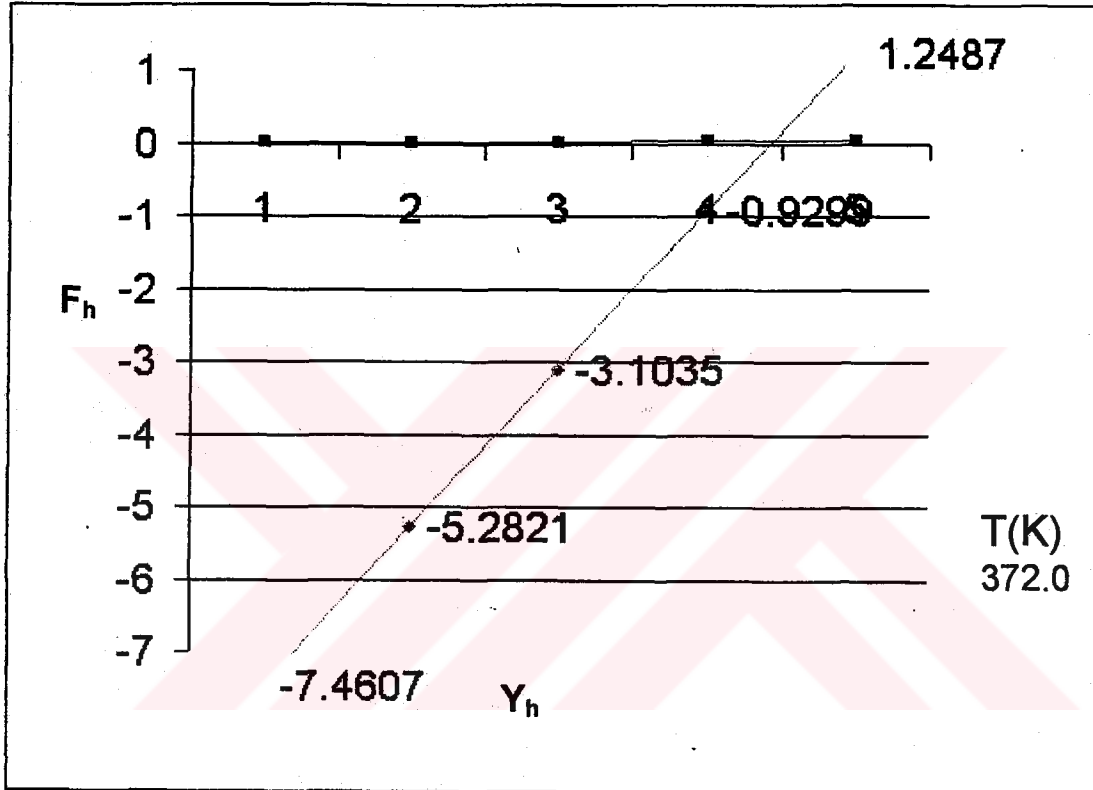
F_h - Y_h GRAFİKLERİ
PSU:19



$$F_h = -8.5949 + 217.86 Y_h$$

F_h	Y_h
-7.456	0.005
-5.277	0.015
-3.098	0.025
-0.92	0.035
1.2588	0.045

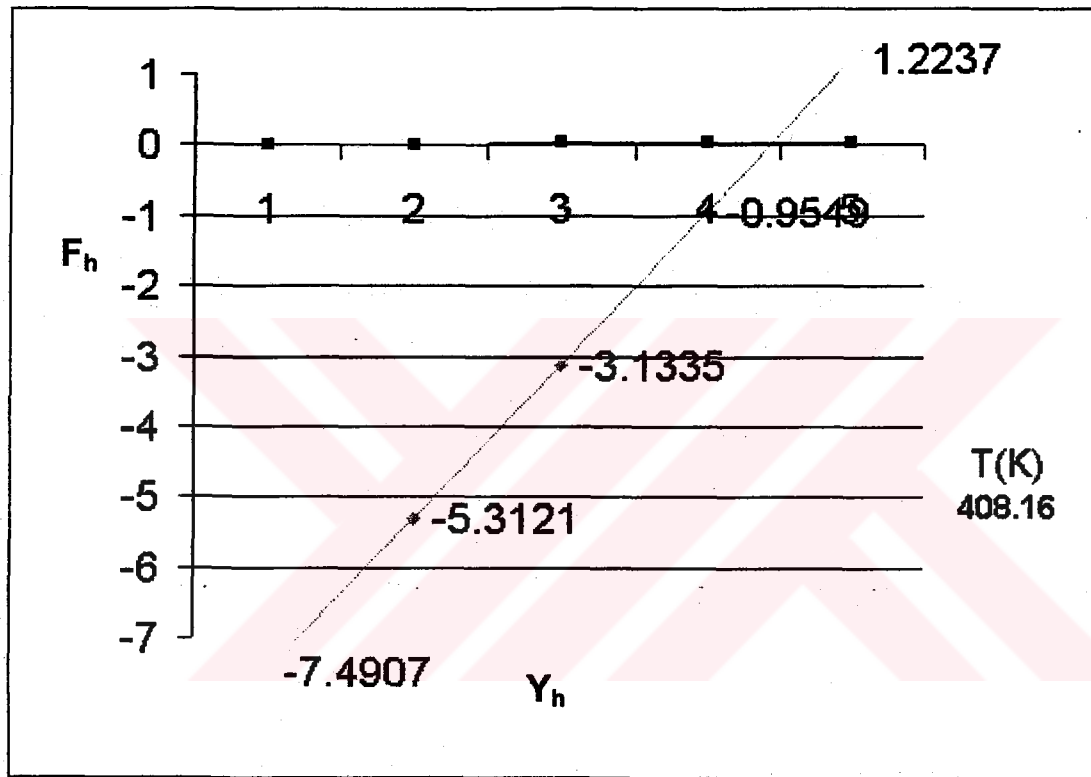
F_h-Y_h GRAFİKLERİ
PSU:19



$$F_h = -8.5949 + 217.86Y_h$$

F_h	Y_h
-7.461	0.005
-5.282	0.015
-3.104	0.025
-0.93	0.035
1.2487	0.045

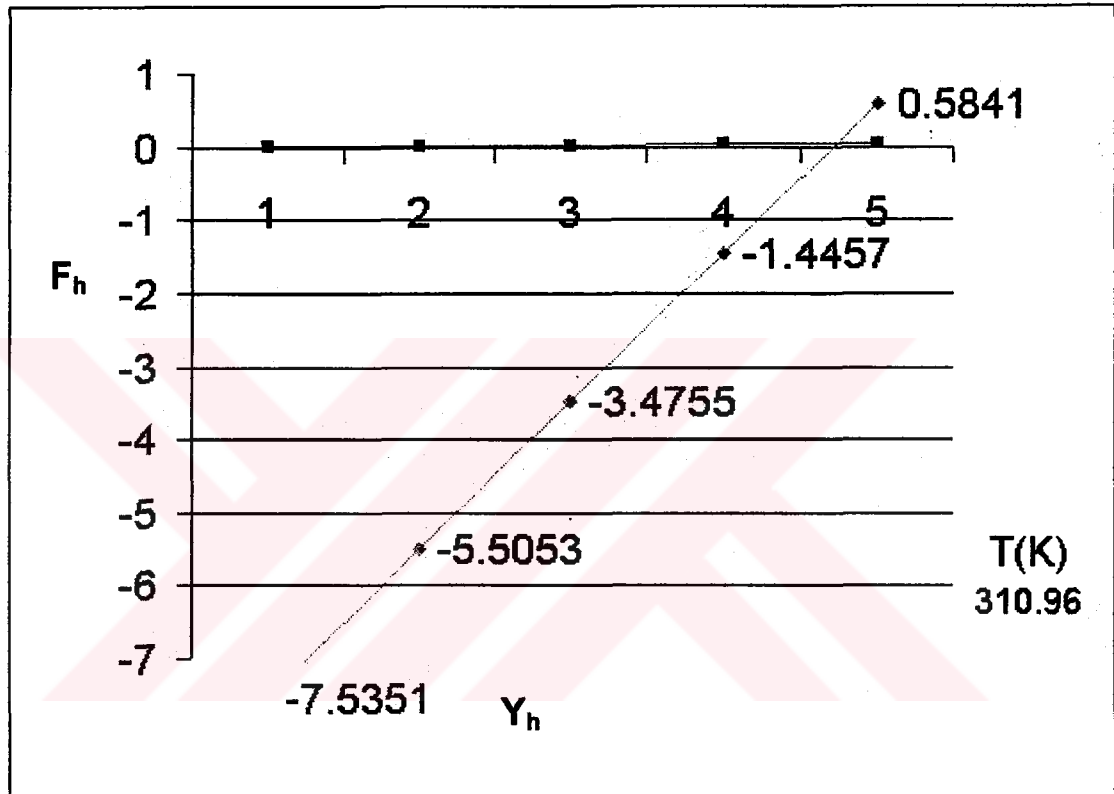
F_h - Y_h GRAFİKLERİ
PSU:19



$$F_h = -8.5949 + 217.86Y_h$$

F_h	Y_h
-7.491	0.005
-5.312	0.015
-3.134	0.025
-0.955	0.035
1.2237	0.045

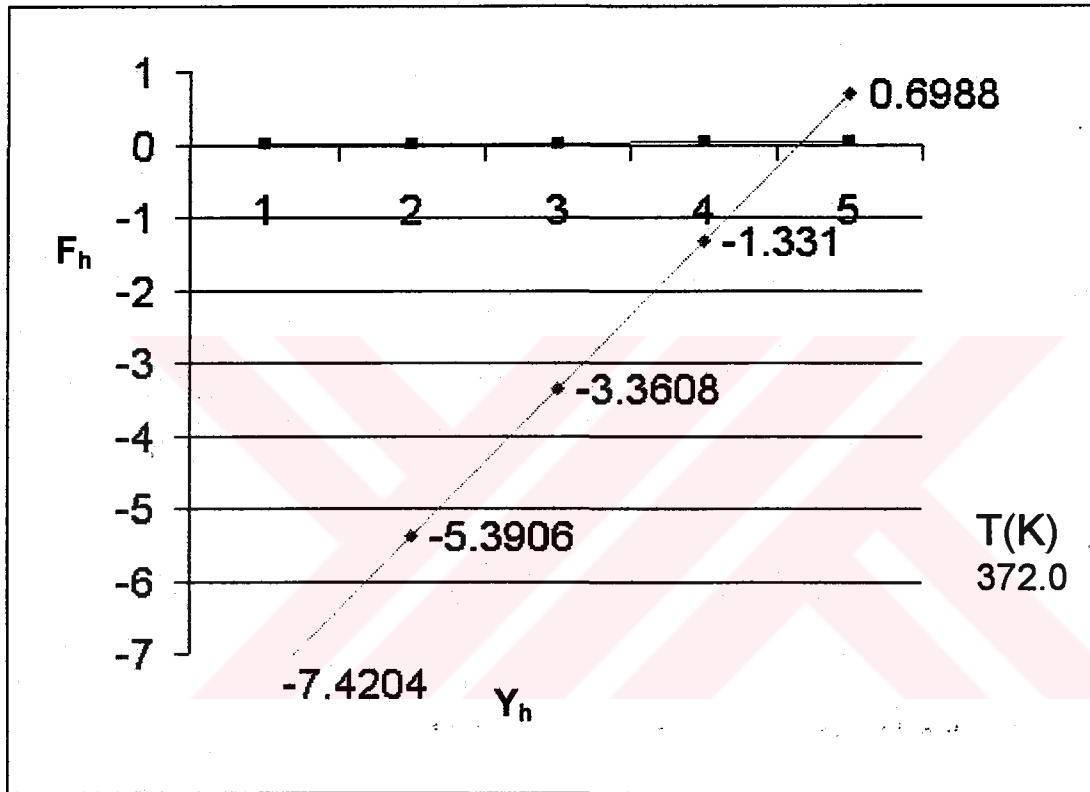
F_h - Y_h GRAFİKLERİ
PSU:111



$$F_h = -8.4353 + 202.98Y_h$$

F_h	Y_h
-7.535	0.005
-5.505	0.015
-3.476	0.025
-1.446	0.035
0.5841	0.045

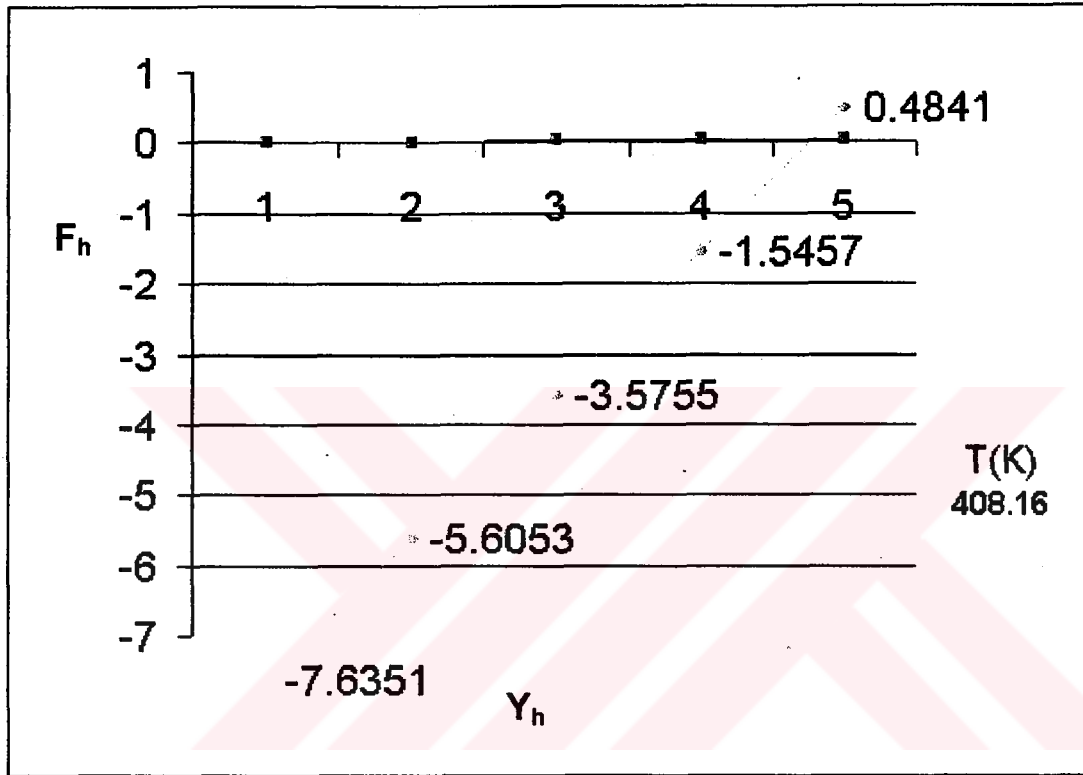
F_h-Y_h GRAFİKLERİ
PSU:111



$$F_h = -8.4353 + 202.98Y_h$$

F _h	Y _h
-7.42	0.005
-5.391	0.015
-3.361	0.025
-1.331	0.035
0.6988	0.045

F_h - Y_h GRAFİKLERİ
PSU:111



$$F_h = -8.4353 + 202.98Y_h$$

F_h	Y_h
-7.635	0.005
-5.605	0.015
-3.576	0.025
-1.546	0.035
0.4841	0.045

KAYNAKLAR

1. Charles Kittel, Thermal Physics, W. H. Freeman and Company, Newyork, 1980
2. I. Prigogine, N.Trappeniers ve V. Mathot, The Molecular Theory of Solutions, North Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957
3. R. Simha ve U. Yahşi, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 91, 2443 (1995); U. Yahşi, PhD Thesis, Case Western Reserve University, Dept. of Physics, 1994
4. R.H. Fowler ve E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, The MacMillan Company, P273, 321 (1939)
5. R. Simha ve T. Somcynsky, Macromolecules, 2, 342, (1969)
6. Utracki, L. A. Polym Eng Sci 1983, 23, 446; ibid. 1985, 25, 655; Can J Chem Eng 1983, 61, 753; J Rheol 1986, 30, 829; Utracki, L. A.; Simha, R.; Yahşi, U. XII International Congress on Rheology; Quebec, QC, Canada, 1996.
7. Yahşi,U. Polym Eng Sci 1998,38,464.
8. Glasstone, S.; Laidler, K.J.; Eyring, H. The Theory of Rate Processes; McGraw-Hill Book co., Inc.; New York, 1941.
9. Ree,T S.; Ree, T.; Eyring,H.Proc Natl Acad Sci USA 1962, 48, 501; J Phys Chem 1964, 68, 3262.
10. Carlson, C. M.; Eyring, H.; Ree, T. Proc Natl Acad Sci USA 1960, 46, 649.
11. Eyring, H.; Ree, T. Proc Natl Acad Sci USA 1961, 47, 526.
12. Eyring, H.; Henderson, D.; Stover, B.; Eyring, E. Statistical Mechanics and Dynamics, John Willey & Sons, Inc., New York, 1964
13. Simha, R.; Somcynsky, T. Macromolecules 1969, 2, 342.
14. Chapman, S.; Cowling, T. G. The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases;Camndge University Press, Cambridge,1939.
15. Reif, F. Statistical and Thermal Physics;McGraw-Hill, Inc., New York, 1965.
16. Simha, R.; Yahşi,U. Chem Soc Faraday Trans 1995, 91, 2443; Yahşi,U. Ph.D. Thesis, Case Western Reserve University, Dept. of Physics, 1994.
17. Simha, R. Polyblends-'95, NRCC/IMI Symposium, Oct. 19-20, 1995; Polym Eng Sci 1996, 36, 1567.
18. Schiessler, R. W.; Dixon, J. A.; Webb, W. American Petroleum Institute Research Project 42, 1940-1955, The Pennsylvania state University, University Park,PA,1955.
19. Cutler, W. G.; McMickle, R. H.; Webb, W.; Schiessler, R. W.J Chem Phys1958, 29,

20. Hogenboom, D. L.; Webb, W.; Dixon, J. A. *J Chem Phys* 1967, 46, 2586.
21. Griest, E. M. PhD Thesis, The Pennsylvania State College, Dept Chem, 1951.
22. Van Krevelen, D. W. *Properties of Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1990,
Bicerano, J.; Ed. *Computational Modeling of polymers*; Marcel Dekker; New
York, 1992.
23. Simha, R.; Wilson, p. S. *Macromolecules* 1973, 6, 908; Jain, R. K.; Simha, R.
Polym Eng Sci 1979, 19, 845.
24. leeshouwers, S. PhD Thesis, Tech. University of Eindhoven, The
netherlands, 1993. 25. Kadijk, S. E.; Van Den Brule, B. H. A. A. *Polym Eng Sci*
1994, 34, 1535.
25. Kadijk, S. E.; Van Den Brule, B. H. A. A. *Polym Eng Sci* 1994, 34, 1535.



ÖZGEÇMİŞ

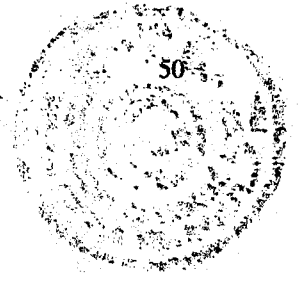
1975 yılında Iğdır'da doğdu. İlk, orta lise öğrenimini İzmit'te tamamladı. Atatürk Üniversitesi K.K. Eğitim Fakültesi Fizik Eğitimi Bölümünden 1998 yılında mezun oldu. Aynı yıl Özel Göker dershanesinde öğretmen olarak çalışmaya başladı. 1999 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında Master eğitimine başladı.



EK-1

NUMUNELERE AİT SABİTLER VE HESAPLANAN DEĞERLER

PSU NO	19	111
M_0 (g)	14.771	14.649
S	23.6	23.8
C	2.40	2.55
$-10^{-2} A$	12.66	12.54
$10^5 B$	52.0756	49.7562
$10^{-2} C_{EXP}$	0.780	1.071
$10^5 D_{EXP}$	2.7250	2.8422
V^*	1.1439	1.1458
T^*	15399.7	14525.4
P^*	7705.7	7709.8
%ORT. HATA	0.14	0.22
%MAX. HATA	0.33	0.55
$-a_0$	8.5949	8.4353
a_1	217.86	202.98
$y\tilde{V}$	0.7740	0.7732
$-\phi.k$	187.00	185.33
$V^*(cc/g)$	1.1439	1.1458
$\varepsilon^*(^{\circ}K)$	155.29	154.33
$10^{-7} K$	5.58	4.78
a	0.231	0.217
$10^6 \eta_{sp}$ (CGS)	4.68	4.64
% HATA (VİSKOZİTE)	6.40	1.33
% HATA (F_h)	4.32	0.54
Max. % η_g	0.44	0.31
% ORT. HATA	0.14	0.22
% MAX HATA	0.33	0.55
% STAN. SAPMA	0.01	0.02
% HATA (F_h)	4.32	0.54
Max. $10^5 \eta_g$	9.5	9.0
Max. % η_g	0.44	0.31
$10^{-4} K$	5.58	4.78
a	0.231	0.217
Max. $10^5 \eta_g$	9.5	9.0
$10^6 \eta_{sp}$ (CGS)	4.68	4.64



EK2
KARAKTERİSTİK PARAMETRELERİN
BELİRLENMESİ
PROGRAMI

```
REAL*8 Y,T,AT,AV,V,MO
COMMON S,C

READ(*,*)I
GOTO (18,19,25,87,88,110,111,113),I

18 OPEN(18, FILE='PSU18.DAT',STATUS='OLD')
   READ(18,*) Y,MO,CEXP,DEXP,S,C,VI,VS
   GOTO 3
19 OPEN(19, FILE='PSU19.DAT',STATUS='OLD')
   READ(19,*) Y,MO,CEXP,DEXP,S,C,VI,VS
   GOTO 3
25 OPEN(25, FILE='PSU25.DAT',STATUS='OLD')
   READ(25,*) Y,MO,CEXP,DEXP,S,C,VI,VS
   GOTO 3
87 OPEN(87, FILE='PSU87.DAT',STATUS='OLD')
   READ(87,*) Y,MO,CEXP,DEXP,S,C,VI,VS
   GOTO 3
88 OPEN(88, FILE='PSU88.DAT',STATUS='OLD')
   READ(88,*) Y,MO,CEXP,DEXP,S,C,VI,VS
   GOTO 3
110 OPEN(110, FILE='PSU110.DAT',STATUS='OLD')
   READ(110,*) Y,MO,CEXP,DEXP,S,C,VI,VS
   GOTO 3
111 OPEN(111, FILE='PSU111.DAT',STATUS='OLD')
   READ(111,*) Y,MO,CEXP,DEXP,S,C,VI,VS
   GOTO 3
113 OPEN(113, FILE='PSU113.DAT',STATUS='OLD')
   READ(113,*) Y,MO,CEXP,DEXP,S,C,VI,VS

3   R=83.137

   OPEN(7,FILE='SONUC.DOC',STATUS='OLD')
   WRITE (7,2)
2   FORMAT(5X,' V ',3X,' 100*T ',5X,'100*H')
   V=VI
```

```

TOPV=0
TOPT=0
TOPTK=0
TOPVT=0
N=0

10  CALL SS(Y,P,V,T)

      WRITE(7,1) V,100*T,100*(1-Y)
1    FORMAT(2X,F8.4,5X,F7.4,5X,F6.2)

      AV=DLOG(V)
      TOPV=TOPV+AV
      AT=T**(3./2.)
      TOPT=TOPT+AT
      TOPTK=TOPTK+AT**2
      TOPVT=TOPVT+AV*AT

      N=N+1
      V=V+0.0001
      IF(V.GT.VS) GOTO 80
      GOTO 10

80   B=(TOPV*TOPT-N*TOPVT)/(TOPT**2-N*TOPTK)
      A=(TOPV-B*TOPT)/N

      VS=EXP(CEXP-A)
      TS=(B/DEXP)**(2./3.)
      PS=R*(TS/VS)*(C/S)/MO
      WRITE(*,*)A,B,VS,TS,PS

      STOP
      END

SUBROUTINE SS(Y,P,V,T)
REAL*8 Y,YN,YV,YT,T,F,FD,FT,ETA,ORAN,V
COMMON S,C
DATA AL,BE/1.011,1.2045/
SAYI=2**(-1./6.)
YN=Y

30  Y=YN
      YV=Y*V
      ETA=SAYI*Y*YV**(-1./3.)
      T=(1-ETA)*(P*V-2*Y*(AL/YV**4-BE/YV**2))
      F=(S/(3.*C))*((S-1)/S+(DLOG(1.-Y))/Y)-(ETA-1./3.)/(1.-ETA)
      &-Y*(2*BE-3*AL/YV**2)/(6*T*YV**2)

```

EK3

HATA HESABI PROGRAMI

```
REAL*8 Y,T,V
COMMON S,C,TD,EPSY,EPST,VADD

READ(*,*)M
GOTO (18,19,25,87,88,110,111,113),M

18  OPEN(18, FILE='HATA18.DAT',STATUS='OLD')
    N=18
    GOTO 58
19  OPEN(19, FILE='HATA19.DAT',STATUS='OLD')
    N=19
    GOTO 58
25  OPEN(25, FILE='HATA25.DAT',STATUS='OLD')
    N=25
    GOTO 58
87  OPEN(87, FILE='HATA87.DAT',STATUS='OLD')
    N=87
    GOTO 58
88  OPEN(88, FILE='HATA88.DAT',STATUS='OLD')
    N=88
    GOTO 58
110 OPEN(110, FILE='HATA110.DAT',STATUS='OLD')
    N=110
    GOTO 58
111 OPEN(111, FILE='HATA111.DAT',STATUS='OLD')
    N=111
    GOTO 58
113 OPEN(113, FILE='HATA113.DAT',STATUS='OLD')
    N=113

58  OPEN(30, FILE='R.SON')

    READ(N,*)S,C
    READ(N,*)VSTAR,TSTAR,PSTAR
    READ(N,*)IK
    READ(N,*)EPSY,EPST,VADD,Y,V
```

HGOH=0.

SEC=0.

IS=0

IF(N.Eq.18) WRITE(30,181)

IF(N.Eq.19) WRITE(30,191)

IF(N.Eq.25) WRITE(30,251)

IF(N.Eq.87) WRITE(30,871)

IF(N.Eq.88) WRITE(30,881)

IF(N.Eq.110) WRITE(30,1101)

IF(N.Eq.111) WRITE(30,1111)

IF(N.Eq.113) WRITE(30,1131)

181 FORMAT(4X,'PSU NO : 18',//,4X,'1-PHENYL-
&3(2-PHENYLETHYL)-HENDECANE',//)

191 FORMAT(4X,'PSU NO : 19',//,4X,'1-CYCLOHEXYL-
&3(2-CYCLOHEXYLETHYL)HENDECANE',//)

251 FORMAT(4X,'PSU NO : 25',//,4X,
&'9-N-OCTYLHEPTADECANE',//)

871 FORMAT(4X,'PSU NO : 87',//,4X,
&'9(2-PHENYLETHYL)HEPTADECANE',//)

881 FORMAT(4X,'PSU NO : 88',//,4X,'9(2-
&CYCLOHEXYLETHYL)HEPTADECANE',//)

1101 FORMAT(4X,'PSU NO : 110',//,4X,'9(3-
&CYCLOPENTYLPROPYL)HEPTADECANE',//)

1111 FORMAT(4X,'PSU NO : 111',//,4X,'1-CYCLOPENTYL
&-4(3-CYCLOPENTYLPROPYL)DODECANE',//)

1131 FORMAT(4X,'PSU NO : 113',//,4X,'1,7-
&DICYCLOPENTYL
&-4(3-CYCLOPENTYLPROPYL)HEPTANE',//)

WRITE(30,30)S,C,VSTAR,TSTAR,PSTAR

30 FORMAT(4X,'s=',F4.1,2X,'c=',F4.2,2X,'VS(g/cm^3)=',
&F6.4,2X,'TS(K)=',F7.1,2X,'PS(bar)=',F6.1,/))

DO 36 I=1,IK

READ(N,*)IT,PP

OHATA=0.

PAY=0.

WRITE(30,16) PP

16 FORMAT(/,4X,'P =',F7.1,' bar ',/)

WRITE(30,90)

```
90  FORMAT(4X,'100*(1-y)',3X,' VF ',3X,T(K),3X,
      &'100*Tsc1',4X,'Vsc1',5X,'Vth',6X,'Vexp',3X,'% Error',/)
```

```
DO 43 K=1,IT
```

```
READ(N,*) TT,VV
TD=TT/TSTAR
P=PP/PSTAR
```

```
CALL SS(y,P,V,T)
```

```
VT=V*VSTAR
```

```
HATA=100*(VV-VT)/VV
OHATA=OHATA+ABS(HATA)/IT
PAY=PAY+(VV-VT)**2.
SEC=SEC+(VV-VT)**2.
IS=IS+1
```

```
VSS=VSTAR*S
```

```
VF=VSS*(Y*((Y*V)**(1./3.))-2.**(-1./6.))+
&(1-Y)*(Y*V)**(1./3.))**3
```

```
WRITE(30,161) 100*(1-y),VF,TT,100*T,V,
&V*VSTAR,VV,HATA
```

```
161  FORMAT(6X,F5.2,4X,F6.4,4X,F6.2,
      &3X,F6.4,4X,3(F6.4,3X),F4.2)
```

```
43  CONTINUE
```

```
HGOH=HGOH+OHATA/IK
SSAPMA=100*SQRT(PAY)/IT
```

```
WRITE(30,32)OHATA,SSAPMA
```

```
32  FORMAT(/,4X,'% Hacimdeki Ortalama Hata= ',
      &F4.2,3X,'% Hacimdeki Standart Sapma = ',F4.2,/)
```

```
36  CONTINUE
```

```
HGSS=100*SQRT(SEC)/IS
```

```
WRITE(30,333)
```

```
WRITE(30,787)HGOH
```

WRITE(30,878)HGSS

787 FORMAT(/,4X,% Hacimdeki Genel Ortalama Hata =
'F4.2)

878 FORMAT(/,4X,% Hacimdeki Genel Standart Sapma=
&'F4.2,/))

333 FORMAT(4X,'-----')

35 STOP
END

SUBROUTINE SS(Y,P,V,T)

REAL*8 Y,YN,YV,YT,T,TK,F,FD,FT,ETA,ORAN,V

COMMON S,C,TD,EPST,EPST,VADD

DATA AL,BE/1.011,1.2045/

SAYI=2**(-1./6.)

YN=Y

30 Y=YN

YV=Y*V

ETA=SAYI*Y*YV**(-1./3.)

T=(1-ETA)*(P*V-2*Y*(AL/YV**4-BE/YV**2))

F=(S/(3.*C))*((S-1)/S+(DLOG(1.-Y))/Y)-(ETA-1./3.)/
&(1.-ETA)-Y*(2*BE-3*AL/YV**2)/(6*T*YV**2)

YT=Y+1.E-12

YV=YT*V

ETA=SAYI*YT*YV**(-1./3.)

TK=(1-ETA)*(P*V-2*Y*(AL/YV**4-BE/YV**2))

FD=(S/(3.*C))*((S-1)/S+(DLOG(1.-YT))/YT)-(ETA-
1./3.)
&/(1.-ETA)-YT*(2*BE-3*AL/YV**2)/(6*TK*YV**2)

FT=(FD-F)/1.E-12

ORAN=F/FT

YN=Y-ORAN

IF(ABS(ORAN/Y).GT.EPSY) GOTO 30

IF(ABS(100*(T-TD)).GT.EPST) THEN

```
IF(T.GT.TD)THEN  
V=V-VADD  
ELSE  
V=V+VADD  
ENDIF  
GOTO 30
```

```
ENDIF
```

```
RETURN  
END
```



EK 4: HATA HESABI

SONUÇLARI

PSU NO : 19

1-CYCLOHEXYL-3(2-CYCLOHEXYLETHYL)HENEDECANE

s=23.6 c=2.40 VS(g/cm³)=1.1439 TS(K)=15399.7 PS(bar)=7705.7

P = .0 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
8.21	.1140	310.96	2.0193	1.0234	1.1707	1.1699	-.07
9.63	.1431	333.16	2.1634	1.0398	1.1894	1.1898	.04
10.91	.1732	352.56	2.2894	1.0549	1.2067	1.2070	.03
12.22	.2082	372.06	2.4160	1.0709	1.2250	1.2258	.07
13.33	.2412	388.16	2.5206	1.0848	1.2409	1.2415	.05
14.73	.2877	408.16	2.6504	1.1028	1.2615	1.2614	-.01

% Hacimdeki Ortalama Hata = .04 % Hacimdeki Standart Sapma = .02

P = 344.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
7.11	.0899	310.96	2.0193	1.0035	1.1479	1.1467	-.10
8.37	.1117	333.16	2.1634	1.0173	1.1637	1.1643	.06
9.50	.1339	352.56	2.2894	1.0299	1.1781	1.1777	-.04
10.65	.1596	372.06	2.4160	1.0432	1.1933	1.1937	.03
11.62	.1835	388.16	2.5206	1.0546	1.2063	1.2054	-.08
12.84	.2169	408.16	2.6504	1.0693	1.2231	1.2218	-.11

% Hacimdeki Ortalama Hata = .07 % Hacimdeki Standart Sapma = .04

P = 689.1 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
6.24	.0729	310.96	2.0193	.9871	1.1292	1.1273	-.17
7.38	.0899	333.16	2.1634	.9991	1.1429	1.1429	.00
8.39	.1071	352.56	2.2894	1.0101	1.1554	1.1554	.00
9.43	.1269	372.06	2.4160	1.0215	1.1685	1.1703	.16
10.30	.1452	388.16	2.5206	1.0312	1.1796	1.1784	-.10
11.39	.1705	408.16	2.6504	1.0437	1.1939	1.1929	-.08

% Hacimdeki Ortalama Hata = .08 % Hacimdeki Standart Sapma = .05

P = 1033.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
5.53	.0604	310.96	2.0193	.9733	1.1134	1.1112	-.20
6.57	.0740	333.16	2.1634	.9839	1.1255	1.1258	.02
7.50	.0878	352.56	2.2894	.9936	1.1366	1.1367	.01
8.45	.1035	372.06	2.4160	1.0036	1.1481	1.1507	.23
9.24	.1180	388.16	2.5206	1.0122	1.1578	1.1575	-.03
10.23	.1381	408.16	2.6504	1.0231	1.1703	1.1709	.05

% Hacimdeki Ortalama Hata = .09 % Hacimdeki Standart Sapma = .06

P = 1378.2 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
4.93	.0508	310.96	2.0193	.9613	1.0997	1.0977	-.18
5.89	.0620	333.16	2.1634	.9709	1.1106	1.1106	.00
6.75	.0733	352.56	2.2894	.9796	1.1205	1.1209	.03
7.63	.0861	372.06	2.4160	.9885	1.1308	1.1341	.29
8.36	.0979	388.16	2.5206	.9962	1.1395	1.1405	.09
9.28	.1142	408.16	2.6504	1.0059	1.1506	1.1530	.21

% Hacimdeki Ortalama Hata = .13 % Hacimdeki Standart Sapma = .08

P = 1722.8 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
4.42	.0434	310.96	2.0193	.9508	1.0876	1.0857	-.18
5.32	.0527	333.16	2.1634	.9595	1.0976	1.0976	.00
6.11	.0621	352.56	2.2894	.9674	1.1066	1.1072	.06
6.93	.0727	372.06	2.4160	.9755	1.1159	1.1198	.35
7.62	.0825	388.16	2.5206	.9824	1.1237	1.1257	.17
8.47	.0960	408.16	2.6504	.9911	1.1338	1.1370	.29

% Hacimdeki Ortalama Hata = .18 % Hacimdeki Standart Sapma = .10

P = 2067.3 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
3.99	.0374	310.96	2.0193	.9414	1.0769	1.0745	-.22
4.82	.0453	333.16	2.1634	.9494	1.0860	1.0861	.01
5.57	.0532	352.56	2.2894	.9566	1.0942	1.0954	.11
6.34	.0622	372.06	2.4160	.9640	1.1027	1.1065	.34
6.98	.0705	388.16	2.5206	.9703	1.1099	1.1117	.16
7.78	.0818	408.16	2.6504	.9783	1.1191	1.1223	.29

% Hacimdeki Ortalama Hata = .19 % Hacimdeki Standart Sapma = .10

P = 2411.8 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
3.61	.0326	310.96	2.0193	.9329	1.0672	1.0648	-.22
4.39	.0393	333.16	2.1634	.9403	1.0756	1.0752	-.04
5.10	.0461	352.56	2.2894	.9469	1.0832	1.0842	.09
5.82	.0538	372.06	2.4160	.9538	1.0910	1.0945	.32
6.43	.0608	388.16	2.5206	.9596	1.0976	1.0995	.17
7.18	.0705	408.16	2.6504	.9669	1.1061	1.1093	.29

% Hacimdeki Ortalama Hata = .19 % Hacimdeki Standart Sapma = .10

P = 2756.4 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
3.28	.0286	310.96	2.0193	.9252	1.0583	1.0559	-.23
4.02	.0344	333.16	2.1634	.9320	1.0661	1.0657	-.04
4.68	.0403	352.56	2.2894	.9382	1.0732	1.0742	.09
5.37	.0469	372.06	2.4160	.9445	1.0805	1.0840	.33
5.94	.0529	388.16	2.5206	.9499	1.0866	1.0887	.19
6.66	.0612	408.16	2.6504	.9567	1.0944	1.0978	.31

% Hacimdeki Ortalama Hata = .20 % Hacimdeki Standart Sapma = .10

P = 3101.0 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
3.69	.0304	333.16	2.1634	.9245	1.0575	1.0570	-.05
4.32	.0354	352.56	2.2894	.9302	1.0641	1.0651	.10
4.97	.0412	372.06	2.4160	.9362	1.0709	1.0743	.32
5.51	.0465	388.16	2.5206	.9412	1.0766	1.0787	.20
6.19	.0537	408.16	2.6504	.9475	1.0838	1.0874	.33

% Hacimdeki Ortalama Hata = .20 % Hacimdeki Standart Sapma = .11

P = 3445.5 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
3.39	.0269	333.16	2.1634	.9175	1.0496	1.0491	-.04
3.99	.0314	352.56	2.2894	.9229	1.0557	1.0564	.06
4.61	.0364	372.06	2.4160	.9285	1.0621	1.0654	.31
5.13	.0410	388.16	2.5206	.9332	1.0674	1.0693	.17
5.78	.0474	408.16	2.6504	.9391	1.0742	1.0778	.33

% Hacimdeki Ortalama Hata = .19 % Hacimdeki Standart Sapma = .11

P = 3790.0 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
3.13	.0241	333.16	2.1634	.9111	1.0422	1.0412	-.10
3.70	.0280	352.56	2.2894	.9162	1.0480	1.0484	.04
4.29	.0324	372.06	2.4160	.9214	1.0540	1.0572	.31
4.78	.0365	388.16	2.5206	.9258	1.0590	1.0608	.17
5.41	.0421	408.16	2.6504	.9314	1.0654	1.0689	.33

% Hacimdeki Ortalama Hata = .19 % Hacimdeki Standart Sapma = .10

P = 4134.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.90	.0216	333.16	2.1634	.9051	1.0354	1.0336	-.17
3.44	.0250	352.56	2.2894	.9099	1.0408	1.0412	.04
4.00	.0290	372.06	2.4160	.9148	1.0465	1.0496	.30
4.48	.0326	388.16	2.5206	.9190	1.0512	1.0532	.19
5.07	.0375	408.16	2.6504	.9242	1.0572	1.0607	.33

% Hacimdeki Ortalama Hata = .20 % Hacimdeki Standart Sapma = .11

P = 4479.2 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
3.21	.0225	352.56	2.2894	.9040	1.0341	1.0341	.00
3.74	.0260	372.06	2.4160	.9087	1.0395	1.0426	.30
4.20	.0293	388.16	2.5206	.9126	1.0440	1.0458	.18
4.77	.0337	408.16	2.6504	.9176	1.0497	1.0528	.30

% Hacimdeki Ortalama Hata = .19 % Hacimdeki Standart Sapma = .12

P = 4823.7 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.99	.0204	352.56	2.2894	.8985	1.0278	1.0277	-.01
3.51	.0235	372.06	2.4160	.9030	1.0329	1.0357	.27
3.94	.0264	388.16	2.5206	.9067	1.0372	1.0389	.17
4.49	.0303	408.16	2.6504	.9114	1.0426	1.0457	.30

% Hacimdeki Ortalama Hata = .19 % Hacimdeki Standart Sapma = .11

P = 5168.2 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.80	.0185	352.56	2.2894	.8934	1.0219	1.0216	-.03
3.30	.0213	372.06	2.4160	.8976	1.0268	1.0288	.20
3.71	.0239	388.16	2.5206	.9011	1.0308	1.0319	.10
4.24	.0274	408.16	2.6504	.9056	1.0360	1.0387	.26

% Hacimdeki Ortalama Hata = .15 % Hacimdeki Standart Sapma = .09

P = 5512.8 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.62	.0168	352.56	2.2894	.8885	1.0164	1.0160	-.04
3.10	.0193	372.06	2.4160	.8925	1.0210	1.0227	.17
3.50	.0217	388.16	2.5206	.8959	1.0248	1.0255	.06
4.01	.0249	408.16	2.6504	.9002	1.0297	1.0318	.20

% Hacimdeki Ortalama Hata = .12 % Hacimdeki Standart Sapma = .07

P = 5857.4 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.92	.0176	372.06	2.4160	.8877	1.0155	1.0173	.18
3.31	.0198	388.16	2.5206	.8910	1.0192	1.0197	.05
3.80	.0227	408.16	2.6504	.8951	1.0239	1.0254	.15

% Hacimdeki Ortalama Hata = .13 % Hacimdeki Standart Sapma = .08

P = 6201.9 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.76	.0161	372.06	2.4160	.8832	1.0103	1.0120	.17
3.13	.0181	388.16	2.5206	.8863	1.0138	1.0138	.00
3.61	.0207	408.16	2.6504	.8902	1.0183	1.0198	.14

% Hacimdeki Ortalama Hata = .11 % Hacimdeki Standart Sapma = .08

P = 6546.4 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.97	.0165	388.16	2.5206	.8819	1.0088	1.0082	-.06
3.43	.0190	408.16	2.6504	.8856	1.0131	1.0142	.11

% Hacimdeki Ortalama Hata = .08 % Hacimdeki Standart Sapma = .06

P = 6891.0 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.82	.0152	388.16	2.5206	.8776	1.0039	1.0028	-.11
3.27	.0174	408.16	2.6504	.8812	1.0081	1.0086	.05

% Hacimdeki Ortalama Hata = .08 % Hacimdeki Standart Sapma = .06

P = 7235.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.68	.0140	388.16	2.5206	.8736	.9993	.9975	-.18
3.11	.0160	408.16	2.6504	.8771	1.0033	1.0035	.02

% Hacimdeki Ortalama Hata = .10 % Hacimdeki Standart Sapma = .09

P = 7580.1 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.55	.0129	388.16	2.5206	.8698	.9949	.9924	-.25
2.97	.0148	408.16	2.6504	.8731	.9987	.9986	-.01

% Hacimdeki Ortalama Hata = .13 % Hacimdeki Standart Sapma = .13

P = 7924.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.43	.0119	388.16	2.5206	.8661	.9907	.9875	-.32
2.84	.0137	408.16	2.6504	.8693	.9944	.9942	-.02

% Hacimdeki Ortalama Hata = .17 % Hacimdeki Standart Sapma = .16

P = 8269.2 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.72	.0126	408.16	2.6505	.8657	.9902	.9896	-.06

% Hacimdeki Ortalama Hata = .06 % Hacimdeki Standart Sapma = .06

P = 8613.8 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.61	.0117	408.16	2.6504	.8622	.9862	.9853	-.09

% Hacimdeki Ortalama Hata = .09 % Hacimdeki Standart Sapma = .09

P = 8958.3 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.50	.0109	408.16	2.6505	.8588	.9824	.9812	-.12

% Hacimdeki Ortalama Hata = .12 % Hacimdeki Standart Sapma = .12

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata = .14

% Hacimdeki Genel Standart Sapma = .02

PSU NO : 111

1-CYCLOPENTYL-4(3-CYCLOPENTYLPROPYL)DODECANE

s=23.8 c=2.55 VS(g/cm³)=1.1458 TS(K)=14525.4 PS(bar)=7709.8

P = .0 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
8.82	.1277	310.96	2.1408	1.0311	1.1814	1.1808	-.05
10.30	.1606	333.16	2.2936	1.0484	1.2012	1.2013	.01
11.63	.1945	352.56	2.4272	1.0644	1.2196	1.2207	.09
12.99	.2341	372.06	2.5614	1.0814	1.2390	1.2399	.07
14.15	.2713	388.16	2.6723	1.0961	1.2559	1.2563	.03
15.60	.3237	408.16	2.8100	1.1153	1.2779	1.2771	-.06

% Hacimdeki Ortalama Hata = .05 % Hacimdeki Standart Sapma = .03

P = 344.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
7.65	.1003	310.96	2.1408	1.0101	1.1574	1.1554	-.17
8.96	.1248	333.16	2.2936	1.0247	1.1741	1.1719	-.18
10.14	.1499	352.56	2.4272	1.0380	1.1894	1.1898	.04
11.33	.1787	372.06	2.5614	1.0520	1.2054	1.2052	-.02
12.34	.2055	388.16	2.6723	1.0640	1.2191	1.2169	-.18
13.60	.2429	408.16	2.8100	1.0795	1.2369	1.2356	-.10

% Hacimdeki Ortalama Hata = .12 % Hacimdeki Standart Sapma = .07

P = 689.1 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
-----------	----	------	----------	------	-----	------	---------

6.73	.0812	310.96	2.1408	.9930	1.1378	1.1365	-.12
7.92	.1003	333.16	2.2936	1.0057	1.1523	1.1506	-.15
8.97	.1196	352.56	2.4272	1.0172	1.1655	1.1665	.09
10.05	.1418	372.06	2.5614	1.0292	1.1792	1.1797	.04
10.95	.1622	388.16	2.6723	1.0394	1.1909	1.1892	-.15
12.08	.1906	408.16	2.8100	1.0525	1.2060	1.2057	-.02

% Hacimdeki Ortalama Hata = .09 % Hacimdeki Standart Sapma = .05

P = 1033.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
5.98	.0671	310.96	2.1408	.9786	1.1213	1.1214	.01
7.06	.0824	333.16	2.2936	.9898	1.1341	1.1331	-.09
8.03	.0979	352.56	2.4272	1.0000	1.1458	1.1474	.14
9.01	.1155	372.06	2.5614	1.0105	1.1579	1.1591	.11
9.83	.1317	388.16	2.6723	1.0195	1.1681	1.1669	-.10
10.86	.1540	408.16	2.8100	1.0309	1.1812	1.1816	.03

% Hacimdeki Ortalama Hata = .08 % Hacimdeki Standart Sapma = .04

P = 1378.2 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
5.35	.0564	310.96	2.1408	.9662	1.1071	1.1073	.02
6.35	.0690	333.16	2.2936	.9763	1.1186	1.1181	-.05
7.24	.0816	352.56	2.4272	.9854	1.1290	1.1316	.23
8.15	.0960	372.06	2.5614	.9948	1.1398	1.1422	.21
8.91	.1091	388.16	2.6723	1.0028	1.1490	1.1489	-.01
9.86	.1273	408.16	2.8100	1.0129	1.1606	1.1630	.20

% Hacimdeki Ortalama Hata = .12 % Hacimdeki Standart Sapma = .07

P = 1722.8 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
4.81	.0481	310.96	2.1408	.9553	1.0946	1.0949	.03
5.75	.0585	333.16	2.2936	.9644	1.1051	1.1050	-.01
6.58	.0691	352.56	2.4272	.9727	1.1145	1.1179	.30
7.43	.0810	372.06	2.5614	.9812	1.1243	1.1273	.27
8.14	.0919	388.16	2.6723	.9885	1.1326	1.1336	.09
9.02	.1069	408.16	2.8100	.9976	1.1431	1.1464	.29

% Hacimdeki Ortalama Hata = .16 % Hacimdeki Standart Sapma = .10

P = 2067.3 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
4.35	.0414	310.96	2.1408	.9456	1.0835	1.0834	-.01
5.23	.0503	333.16	2.2936	.9540	1.0931	1.0933	.02
6.01	.0592	352.56	2.4272	.9615	1.1017	1.1060	.39
6.80	.0692	372.06	2.5614	.9693	1.1107	1.1145	.34
7.47	.0784	388.16	2.6723	.9759	1.1182	1.1199	.15
8.30	.0911	408.16	2.8100	.9843	1.1278	1.1320	.37

% Hacimdeki Ortalama Hata = .21 % Hacimdeki Standart Sapma = .12

P = 2411.8 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
3.95	.0361	310.96	2.1408	.9369	1.0735	1.0726	-.08
4.78	.0436	333.16	2.2936	.9446	1.0823	1.0825	.02
5.51	.0512	352.56	2.4272	.9516	1.0903	1.0949	.42
6.26	.0598	372.06	2.5614	.9588	1.0985	1.1033	.43
6.89	.0677	388.16	2.6723	.9648	1.1055	1.1079	.22
7.68	.0784	408.16	2.8100	.9725	1.1143	1.1191	.43

% Hacimdeki Ortalama Hata = .27 % Hacimdeki Standart Sapma = .14

P = 2756.4 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
3.61	.0316	310.96	2.1408	.9289	1.0644	1.0628	-.15
4.38	.0382	333.16	2.2936	.9361	1.0726	1.0724	-.02
5.08	.0447	352.56	2.4272	.9426	1.0800	1.0847	.43
5.79	.0521	372.06	2.5614	.9492	1.0876	1.0925	.45
6.38	.0589	388.16	2.6723	.9549	1.0941	1.0971	.28
7.13	.0682	408.16	2.8100	.9620	1.1022	1.1073	.46

% Hacimdeki Ortalama Hata = .30 % Hacimdeki Standart Sapma = .15

P = 3101.0 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
3.30	.0280	310.96	2.1408	.9216	1.0560	1.0537	-.22
4.03	.0336	333.16	2.2936	.9283	1.0637	1.0631	-.05
4.69	.0393	352.56	2.4272	.9344	1.0706	1.0751	.42
5.37	.0458	372.06	2.5614	.9406	1.0777	1.0829	.48
5.93	.0517	388.16	2.6723	.9458	1.0837	1.0873	.33
6.64	.0597	408.16	2.8100	.9525	1.0913	1.0965	.47

% Hacimdeki Ortalama Hata = .33 % Hacimdeki Standart Sapma = .16

P = 3445.5 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
3.03	.0249	310.96	2.1408	.9149	1.0483	1.0453	-.29
3.72	.0298	333.16	2.2936	.9212	1.0555	1.0545	-.09
4.35	.0348	352.56	2.4272	.9268	1.0620	1.0661	.39
4.99	.0405	372.06	2.5614	.9327	1.0687	1.0736	.46
5.53	.0457	388.16	2.6723	.9376	1.0743	1.0775	.30
6.21	.0527	408.16	2.8100	.9438	1.0814	1.0864	.46

% Hacimdeki Ortalama Hata = .33 % Hacimdeki Standart Sapma = .16

P = 3790.0 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.78	.0222	310.96	2.1408	.9087	1.0412	1.0379	-.31
3.45	.0266	333.16	2.2936	.9146	1.0479	1.0463	-.16
4.04	.0310	352.56	2.4272	.9199	1.0540	1.0575	.33
4.66	.0360	372.06	2.5614	.9254	1.0603	1.0645	.39
5.17	.0406	388.16	2.6723	.9300	1.0656	1.0688	.30
5.82	.0468	408.16	2.8100	.9358	1.0723	1.0776	.49

% Hacimdeki Ortalama Hata = .33 % Hacimdeki Standart Sapma = .15

P = 4134.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.57	.0200	310.96	2.1408	.9029	1.0345	1.0310	-.34
3.20	.0239	333.16	2.2936	.9084	1.0409	1.0382	-.26
3.77	.0278	352.56	2.4272	.9135	1.0466	1.0499	.31
4.36	.0322	372.06	2.5614	.9186	1.0526	1.0561	.33
4.85	.0362	388.16	2.6723	.9230	1.0576	1.0605	.28
5.47	.0418	408.16	2.8100	.9285	1.0639	1.0690	.48

% Hacimdeki Ortalama Hata = .33 % Hacimdeki Standart Sapma = .15

P = 4479.2 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.37	.0180	310.96	2.1408	.8974	1.0283	1.0245	-.37
2.97	.0215	333.16	2.2936	.9027	1.0343	1.0313	-.29
3.52	.0250	352.56	2.4272	.9075	1.0398	1.0427	.28
4.08	.0289	372.06	2.5614	.9124	1.0454	1.0484	.29
4.56	.0325	388.16	2.6723	.9165	1.0501	1.0526	.24
5.15	.0375	408.16	2.8100	.9217	1.0561	1.0613	.49

% Hacimdeki Ortalama Hata = .33 % Hacimdeki Standart Sapma = .14

P = 4823.7 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.19	.0163	310.96	2.1408	.8923	1.0224	1.0183	-.40
2.77	.0194	333.16	2.2936	.8973	1.0281	1.0248	-.33
3.30	.0226	352.56	2.4272	.9018	1.0333	1.0357	.23
3.84	.0261	372.06	2.5614	.9065	1.0387	1.0412	.24
4.29	.0293	388.16	2.6723	.9104	1.0431	1.0453	.21
4.86	.0338	408.16	2.8100	.9154	1.0488	1.0538	.47

% Hacimdeki Ortalama Hata = .31 % Hacimdeki Standart Sapma = .14

P = 5168.2 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.04	.0149	310.96	2.1408	.8875	1.0169	1.0125	-.43
2.59	.0176	333.16	2.2936	.8923	1.0223	1.0188	-.35
3.09	.0205	352.56	2.4272	.8966	1.0273	1.0286	.13
3.61	.0236	372.06	2.5614	.9010	1.0323	1.0347	.23
4.05	.0266	388.16	2.6723	.9047	1.0366	1.0383	.16
4.60	.0305	408.16	2.8100	.9094	1.0420	1.0468	.46

% Hacimdeki Ortalama Hata = .29 % Hacimdeki Standart Sapma = .13

P = 5512.8 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
1.89	.0136	310.96	2.1408	.8829	1.0117	1.0068	-.48
2.42	.0161	333.16	2.2936	.8875	1.0169	1.0131	-.37
2.90	.0186	352.56	2.4272	.8916	1.0216	1.0223	.07
3.41	.0215	372.06	2.5614	.8958	1.0264	1.0287	.22
3.83	.0241	388.16	2.6723	.8993	1.0305	1.0321	.16
4.36	.0277	408.16	2.8100	.9038	1.0356	1.0399	.41

% Hacimdeki Ortalama Hata = .29 % Hacimdeki Standart Sapma = .13

P = 5857.4 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.27	.0147	333.16	2.2936	.8829	1.0117	1.0078	-.38
2.73	.0170	352.56	2.4272	.8869	1.0162	1.0166	.04
3.22	.0196	372.06	2.5614	.8909	1.0208	1.0228	.20
3.63	.0220	388.16	2.6723	.8943	1.0247	1.0259	.12
4.14	.0252	408.16	2.8100	.8986	1.0296	1.0339	.42

% Hacimdeki Ortalama Hata = .23 % Hacimdeki Standart Sapma = .13

P = 6201.9 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.13	.0135	333.16	2.2936	.8786	1.0067	1.0028	-.39
2.58	.0155	352.56	2.4272	.8824	1.0110	1.0113	.03
3.04	.0179	372.06	2.5614	.8863	1.0155	1.0168	.13
3.44	.0201	388.16	2.6723	.8895	1.0192	1.0202	.10
3.94	.0231	408.16	2.8100	.8936	1.0239	1.0284	.44

% Hacimdeki Ortalama Hata = .22 % Hacimdeki Standart Sapma = .12

P = 6546.4 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
2.00	.0124	333.16	2.2936	.8745	1.0020	.9980	-.40
2.43	.0143	352.56	2.4272	.8781	1.0062	1.0063	.01
2.89	.0164	372.06	2.5614	.8818	1.0104	1.0115	.11
3.27	.0184	388.16	2.6723	.8850	1.0140	1.0149	.09
3.75	.0211	408.16	2.8100	.8889	1.0185	1.0229	.43

% Hacimdeki Ortalama Hata = .21 % Hacimdeki Standart Sapma = .12

P = 6891.0 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
1.89	.0114	333.16	2.2936	.8706	.9976	.9930	-.46
2.30	.0131	352.56	2.4272	.8741	1.0015	1.0013	-.02
2.74	.0151	372.06	2.5614	.8776	1.0056	1.0065	.09
3.11	.0169	388.16	2.6723	.8807	1.0091	1.0099	.08
3.58	.0194	408.16	2.8100	.8844	1.0134	1.0172	.37

% Hacimdeki Ortalama Hata = .21 % Hacimdeki Standart Sapma = .12

P = 7235.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vscl	Vth	Vexp	% Error
1.78	.0105	333.16	2.2936	.8669	.9933	.9884	-.49
2.18	.0121	352.56	2.4272	.8702	.9971	.9967	-.04
2.60	.0139	372.06	2.5614	.8736	1.0010	1.0017	.07
2.96	.0156	388.16	2.6723	.8765	1.0043	1.0051	.08
3.41	.0179	408.16	2.8100	.8802	1.0085	1.0119	.33

% Hacimdeki Ortalama Hata = .20 % Hacimdeki Standart Sapma = .12

P = 7580.1 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.07	.0112	352.56	2.4272	.8665	.9929	.9922	-.07
2.48	.0128	372.06	2.5614	.8698	.9966	.9969	.03
2.83	.0144	388.16	2.6723	.8726	.9998	.9998	.00
3.27	.0165	408.16	2.8100	.8761	1.0039	1.0071	.32

% Hacimdeki Ortalama Hata = .10 % Hacimdeki Standart Sapma = .08

P = 7924.6 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.36	.0119	372.06	2.5615	.8662	.9925	.9924	-.01
2.70	.0133	388.16	2.6723	.8689	.9955	.9948	-.07
3.13	.0152	408.16	2.8100	.8722	.9994	1.0022	.28

% Hacimdeki Ortalama Hata = .12 % Hacimdeki Standart Sapma = .10

P = 8269.2 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.25	.0110	372.06	2.5615	.8627	.9884	.9877	-.07
2.58	.0123	388.16	2.6723	.8652	.9914	.9901	-.13
3.00	.0141	408.16	2.8100	.8685	.9952	.9977	.25

% Hacimdeki Ortalama Hata = .15 % Hacimdeki Standart Sapma = .10

P = 8613.8 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.15	.0102	372.06	2.5615	.8593	.9846	.9835	-.11
2.47	.0114	388.16	2.6723	.8618	.9874	.9857	-.18
2.88	.0131	408.16	2.8100	.8650	.9911	.9931	.20

% Hacimdeki Ortalama Hata = .16 % Hacimdeki Standart Sapma = .10

P = 8958.3 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
2.06	.0095	372.06	2.5615	.8560	.9808	.9793	-.16
2.37	.0106	388.16	2.6723	.8585	.9836	.9810	-.27
2.77	.0122	408.16	2.8100	.8615	.9872	.9891	.20

% Hacimdeki Ortalama Hata = .21 % Hacimdeki Standart Sapma = .12

P = 9302.8 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
1.97	.0089	372.06	2.5614	.8529	.9773	.9753	-.20
2.28	.0099	388.16	2.6723	.8553	.9800	.9767	-.33
2.66	.0113	408.16	2.8100	.8583	.9834	.9850	.16

% Hacimdeki Ortalama Hata = .23 % Hacimdeki Standart Sapma = .14

P = 9647.4 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
1.89	.0083	372.06	2.5615	.8499	.9738	.9712	-.27
2.19	.0092	388.16	2.6723	.8522	.9764	.9724	-.42
2.56	.0106	408.16	2.8100	.8551	.9798	.9812	.15

% Hacimdeki Ortalama Hata = .28 % Hacimdeki Standart Sapma = .17

P = 9992.0 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
1.82	.0077	372.06	2.5615	.8470	.9705	.9674	-.32
2.11	.0086	388.16	2.6723	.8492	.9730	.9685	-.47
2.47	.0099	408.16	2.8100	.8520	.9762	.9776	.14

% Hacimdeki Ortalama Hata = .31 % Hacimdeki Standart Sapma = .19

P = 10336.5 bar

100*(1-y)	VF	T(K)	100*Tsc1	Vsc1	Vth	Vexp	% Error
1.75	.0072	372.06	2.5615	.8442	.9673	.9635	-.39
2.03	.0081	388.16	2.6723	.8463	.9697	.9644	-.55
2.39	.0092	408.16	2.8100	.8491	.9729	.9740	.12

% Hacimdeki Ortalama Hata = .35 % Hacimdeki Standart Sapma = .22

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata = .22

% Hacimdeki Genel Standart Sapma = .02

EK5 A2 PARAMETRESİ BELİRLENMESİ PROGRAMI

WNA=6.02*1.E23
BS=1.38*1.E-16
HP=6.625*1.E-27
FRE=3*1.E13

HMAX=10.0
A2=0.0

PRINT*, 'PSU NUMARASINI GİRİNİZ.'
READ(*,*) M

IF(M.EQ.18) N=33
IF(M.EQ.19) N=39
IF(M.EQ.25) N=33
IF(M.EQ.110) N=44
IF(M.EQ.111) N=33
IF(M.EQ.113) N=40

IF(M.EQ.18) OPEN(M,FILE='V18.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.19) OPEN(M,FILE='V19.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.25) OPEN(M,FILE='V25.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.110) OPEN(M,FILE='V110.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.111) OPEN(M,FILE='V111.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.113) OPEN(M,FILE='V113.DAT',STATUS='OLD')

A20=0.0

DO 34,I=1,10000

A20=A20+1.E-4

TOPFH=0.0
TOPYH=0.0
TOPFY=0.0
TOPYK=0.0



DO 55,NN=1,N
READ(M,*)T,H1,V,VF,VIS1

H=H1/100
VIS=VIS1*1.E-2

DE1=(1.-1./EXP(HP*FRE/(BS*T)))
DE2=(1./EXP(HP*FRE/(2*BS*T)))
FR=(H*DE1*V*VIS)/((1-H)*DE2*VF**(1./3.)*T**0.5)

FH=ALOG(FR)
YH=(1-H)/(T*(H+A20))

TOPFH=TOPFH+FH
TOPYH=TOPYH+YH
TOPFY=TOPFY+FH*YH
TOPYK=TOPYK+YH**2

55 CONTINUE

A10=(TOPFH*TOPYH-N*TOPFY)/(TOPYH**2-N*TOPYK)
A00=(TOPFH-A1*TOPYH)/N

CLOSE(M)

IF(M.EQ.18) OPEN(M,FILE='V18.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.19) OPEN(M,FILE='V19.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.25) OPEN(M,FILE='V25.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.110) OPEN(M,FILE='V110.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.111) OPEN(M,FILE='V111.DAT',STATUS='OLD')
IF(M.EQ.113) OPEN(M,FILE='V113.DAT',STATUS='OLD')

HATA=0.0

DO 55,NN=1,N

READ(M,*)T,H1,V,VF,VIS1

H=H1/100
VIS=VIS1*1.E-2

YH=(1-H)/(T*(H+A20))
FHT=A00+A10*YH

DE1=(1.-1./EXP(HP*FRE/(BS*T)))
DE2=(1./EXP(HP*FRE/(2*BS*T)))



$$FR = (H * DE1 * V * VIS) / ((1 - H) * DE2 * VF^{1/3} * T^{0.5})$$

$$FHD = A \log(FR)$$

$$HATA = HATA + 100 * \text{ABS}(FHD - FHT) / FHD$$

IF(HATA.LT.HMAX)A2=A20

IF(HATA.LT.HMAX)A1=A10

IF(HATA.LT.HMAX)A0=A00

34 CONTINUE

PRINT*, A0,A1,A2

STOP

END

