

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**TEK ve ÇİFT ATOMLU GAZLARIN KRIYOJENİK SICAKLIKLARDA
TERMODİNAMİK ÖZELİKLERİNİN MODELLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sevan KARABETOĞLU**

Anabilim Dalı : Enerji Bilim ve Teknoloji

Programı : Enerji Bilim ve Teknoloji

HAZİRAN 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ ENERJİ ENSTİTÜSÜ

**TEK ve ÇİFT ATOMLU GAZLARIN KRİYOJENİK SICAKLIKLARDA
TERMODİNAMİK ÖZELİKLERİNİN MODELLENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Sevan KARABETOĞLU
301091072**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 07 Mayıs 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Haziran 2010**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Altuğ ŞİŞMAN (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Seyhan ONBAŞIOĞLU (İTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Coşkun FIRAT (İTÜ)**

Haziran, 2010

ÖNSÖZ

İstatistik termodinamik disiplinini kullanarak gazların termodinamik özelliklerini matematik model yaklaşımıyla belirlemeyi amaçlayan bu tez çalışmasının hazırlanması ve sunulması aşamasında engin bilgilerini benimle paylaşan, akademik yaşamımda örnek aldığım, birlikte çalışmaktan onur duyduğum ve duyacağım çok değerli hocam Prof Dr. Altuğ Şişman'a sonsuz teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca içinde bulunduğum süre zarfında her türlü desteği ve olanakları sunan akademik ve idari kadrodaki tüm Enerji Enstitüsü çalışanlarına teşekkür ederim. Son olarak gerek akademik gerek diğer yaşamım boyunca karşılıksız özveri ve sabır gösteren anne ve babama şükranlarımı sunarım.

Mayıs 2010

Sevan Karabetoğlu

Makine Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
SEMBOL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Konusu	1
1.2 Literatür Özeti	2
1.3 Tezin içeriği	3
2. GAZLARIN İSTATİSTİK TERMODİNAMİĞİ.....	5
2.1 İstatistik Termodinamiğin Yöntemleri ve İstatistikler	5
2.1.1 Dağılımların türetimi ve sınıflandırılması	5
2.1.1.1 Maxwell - Boltzmann İstatistiği	6
2.1.1.2 Bose - Einstein İstatistiği	8
2.1.1.3 Fermi - Dirac İstatistiği	9
2.1.2 Termodinamik büyüklüklerin hesabı.....	10
2.2 İdeal davranıştaki tek atomlu gazların termodinamik özellikleri.....	12
2.3 İdeal davranıştaki çift atomlu gazların termodinamik özellikleri	16
2.3.1 Dönmenin Katkısı	18
2.3.2 Titreşimin Katkısı.....	19
2.3.3 Elektronik Taban Durumunun Katkısı	20
2.4 Parçacıklar arası etkileşmenin modellenmesi	20
2.4.1 Virial açılım	21
2.4.2 Etkileşmenin modellenmesi için çeşitli yaklaşımlar	22
2.4.2.1 Katı küre potansiyel modeli	23
2.4.2.2 Lennard Jones potansiyel modeli	25
3. TEK ATOMLU GAZ MODELLERİ ve DENEYSEL KARŞILAŞTIRMA...29	
3.1 Argon Gazı.....	29
3.2 Helyum gazı	30
4. ÇİFT ATOMLU GAZ MODELLERİ ve DENEYSEL KARŞILAŞTIRMA..31	
4.1 Özdeş çift atomlu gazların düşük sıcaklıklardaki dönme bölüşüm fonksiyonu31	
4.2 Çift atomlu gazların termodinamik özellikleri ve karşılaştırma	33
4.2.1 Azot gazı	34
4.2.2 Oksijen gazı	34
4.2.3 Para ve Ortho Hidrojen gazları	35
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	39
5.1 Hata Paylarının Karşılaştırılması	39
5.2 Öneriler	41

KAYNAKLAR.....	43
EKLER	45

KISALTMALAR

BE	: Bose Einstein
FD	: Fermi Dirac
MB	: Maxwell Boltzmann
LJ	: Lennard Jones

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Argon gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler.	29
Çizelge 3.2 : Helyum gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler.	30
Çizelge 4.1 : Azot gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler.	34
Çizelge 4.2 : Oksijen gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler.	34
Çizelge 4.3 : Para hidrojen gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler..	36
Çizelge C.1 :1 bar basınçta Ar gazı için yaklaşımların hata payları [%]	56
Çizelge C.2 :5 bar basınçta Ar gazı için yaklaşımların hata payları [%].....	57
Çizelge C.3 :1 bar basınçta He gazı için yaklaşımların hata payları [%].....	59
Çizelge C.4 :5 bar basınçta He gazı için yaklaşımların hata payları [%].....	60
Çizelge C.5 :1 bar basınçta N ₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%]	63
Çizelge C.6 :5 bar basınçta N ₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%].....	63
Çizelge C.7 :1 bar basınçta O ₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%]	66
Çizelge C.8 :5 bar basınçta O ₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%].....	67
Çizelge C.9 :1 bar basınçta para-H ₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%]	70
Çizelge C.10 :5 bar basınçta para-H ₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%].....	70

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Enerji seviyeleri ve kuantum durumları.....	6
Şekil 2.2: Lennard – Jones potansiyeli.....	26
Şekil 4.1 : 1 bar basınçta para ve ortho H ₂ gazlarına ait $c_p - T$ grafiği.....	36
Şekil 4.2 : 1 bar basınçta para ve ortho H ₂ gazlarına ait $h - T$ grafiği.....	37
Şekil 4.3 : 1 bar basınçta para ve ortho H ₂ gazlarına ait $s - T$ grafiği.....	37
Şekil B.1 : Çift atomlu molekül için rijit rotor modeli.....	49
Şekil B.2 : Çift atomlu molekül için harmonik salıncı modeli.....	52
Şekil C.1 : 1 bar basınçta Ar gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	54
Şekil C.2 : 1 bar basınçta Ar gazına ait $h - T$ grafiği.....	54
Şekil C.3 : 1 bar basınçta Ar gazına ait $s - T$ grafiği.....	55
Şekil C.4 : 5 bar basınçta Ar gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	55
Şekil C.5 : 5 bar basınçta Ar gazına ait $h - T$ grafiği.....	56
Şekil C.6 : 5 bar basınçta Ar gazına ait $s - T$ grafiği.....	56
Şekil C.7 : 1 bar basınçta He gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	57
Şekil C.8 : 1 bar basınçta He gazına ait $h - T$ grafiği.....	57
Şekil C.9 : 1 bar basınçta He gazına ait $s - T$ grafiği.....	58
Şekil C.10 : 5 bar basınçta He gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	58
Şekil C.11 : 5 bar basınçta He gazına ait $h - T$ grafiği.....	59
Şekil C.12 : 5 bar basınçta He gazına ait $s - T$ grafiği.....	59
Şekil C.13 : 1 bar basınçta N ₂ gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	60
Şekil C.14 : 1 bar basınçta N ₂ gazına ait $h - T$ grafiği.....	61
Şekil C.15 : 1 bar basınçta N ₂ gazına ait $s - T$ grafiği.....	61
Şekil C.16 : 5 bar basınçta N ₂ gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	62
Şekil C.17 : 5 bar basınçta N ₂ gazına ait $h - T$ grafiği.....	62
Şekil C.18 : 5 bar basınçta N ₂ gazına ait $s - T$ grafiği.....	63
Şekil C.19 : 1 bar basınçta O ₂ gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	64
Şekil C.20 : 1 bar basınçta O ₂ gazına ait $h - T$ grafiği.....	64
Şekil C.21 : 1 bar basınçta O ₂ gazına ait $s - T$ grafiği.....	65
Şekil C.22 : 5 bar basınçta O ₂ gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	65
Şekil C.23 : 5 bar basınçta O ₂ gazına ait $h - T$ grafiği.....	66
Şekil C.24 : 5 bar basınçta O ₂ gazına ait $s - T$ grafiği.....	66
Şekil C.25 : 1 bar basınçta para-H ₂ gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	67
Şekil C.26 : 1 bar basınçta para-H ₂ gazına ait $h - T$ grafiği.....	68
Şekil C.27 : 1 bar basınçta para-H ₂ gazına ait $s - T$ grafiği.....	68
Şekil C.28 : 5 bar basınçta para-H ₂ gazına ait $c_p - T$ grafiği.....	69
Şekil C.29 : 5 bar basınçta para-H ₂ gazına ait $h - T$ grafiği.....	69
Şekil C.30 : 5 bar basınçta para-H ₂ gazına ait $s - T$ grafiği.....	70

SEMBOL LİSTESİ

$b(T)$: Sıcaklığa bağlı L-J potansiyeli viriyel katsayısı
c_p	: Sabit basınçta özgül ısı
c_v	: Sabit hacimde özgül ısı
F	: Helmholtz serbest enerjisi
g	: Kuantum durum sayısı veya dejenerasyonu
h	: Birim kütle başına entalpi
h	: Planck sabiti
H	: Entalpi
I_ε	: Kütle atalet momenti
k_b	: Boltzman sabiti
K	: Yay sabiti
L_c	: Kritik boyut
m	: Parçacık kütlesi
m_n	: Nükleer spin kuantum sayısı
n	: Mol sayısı
n_q	: Kuantum yoğunluğu
N	: Parçacık sayısı
P	: Basınç
r	: Konum vektörü büyüklüğü
r_o	: Etkileşme potansiyelinin sıfır olduğu konum
R	: Gaz sabiti
s	: Birim kütle başına entropi
S	: Entropi
T	: Mutlak sıcaklık
u	: Birim kütle başına iç enerji
u_o	: Minimum etkileşme potansiyeli
$u(r)$: Konuma bağlı etkileşme potansiyeli
U	: İç enerji
v	: Özgül hacim
V	: Hacim
X	: Diktörjenler prizması boyutu
Y	: Diktörjenler prizması boyutu
Z	: Diktörjenler prizması boyutu
Z	: Bölüşüm fonksiyonu

α	: Lagrange çarpanları katsayısı
α_x	: Boyutsuz ters ölçek katsayısı
α_y	: Boyutsuz ters ölçek katsayısı
α_z	: Boyutsuz ters ölçek katsayısı
β	: Lagrange çarpanları katsayısı
θ_r	: Karakteristik dönme sıcaklığı
θ_v	: Karakteristik titreşim sıcaklığı
ε	: Enerji özdeğeri
κ	: Dalga vektörü
λ_{th}	: Termal dalga boyu
Ω	: Makrodurumlara karşılık gelen mikrodurumların sayısı
Ψ	: Dalga fonksiyonu
ψ_A	: Antisimetrik dalga fonksiyonu
ψ_S	: Simetrik dalga fonksiyonu
ζ	: Gerçek gaz yaklaşımı bölüşüm fonksiyonu

Alt indisler

<i>dön</i>	: Dönme
<i>el</i>	: Elektronik
<i>iç</i>	: İç
<i>j</i>	: <i>j.</i> düzey
<i>nük</i>	: Nükleer
<i>ortho</i>	: ortho hidrojen
<i>öt</i>	: Öteleme
<i>para</i>	: para hidrojen
<i>r</i>	: <i>r.</i> kuantum durumu
<i>tit</i>	: Titreşim

TEK VE ÇİFT ATOMLU GAZLARIN KRİYOJENİK SICAKLIKLARDA TERMODİNAMİK ÖZELİKLERİNİN MODELLENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında tek atomlu argon ve helyum gazları ile özdeş çift atomlu azot, oksijen ve parahidrojen gazlarının, kendi sıvılaşma noktaları ile 300 K sıcaklık aralığındaki kriyojenik bölgede temel termodinamik özellikleri istatistik termodinamik yaklaşımı kullanılarak hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Hesaplanan termodinamik özellikler entalpi, entropi ve sabit basınçta özgül ısı olup istatistik yaklaşımda kullanılan metodlar sırasıyla ideal kuantum, katı küre potansiyel modeli ve Lennard – Jones potansiyel modelidir. Çalışmanın ilk kısmını termodinamik özelliklerin yukarıda belirtilen yöntemler için teorik olarak türetimi kapsamaktadır. İkinci kısımda ise bir tür sayısal analiz programı olan Mathematica kullanılarak gazların termodinamik özellik değerleri sıcaklık ve basınca bağlı olarak her metod için ayrı ayrı hesaplanıp ilgili grafikler elde edilmiştir. Daha sonra bu değerler deneysel verilerle karşılaştırılıp hata payları elde edilerek belirli sıcaklık bölgeleri ile 1 bar ve 5 bar basınç değerleri için sonuçlar ayrı ayrı tartışılmıştır.

MODELLING THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MONATOMIC AND DIATOMIC GASES AT THE CRYOGENIC TEMPERATURES

SUMMARY

In this thesis study, common thermodynamic properties of monatomic argon and helium and homonuclear diatomic nitrogen, oxygen and para-hydrogen gases are calculated by using the approximation of statistical thermodynamics and compared with the experimental data at the cryogenic temperature zone which is between their saturating point and 300 K. The computed thermodynamic properties are enthalpy, entropy and specific heat at constant pressure, and the methods used in statistical approximation are ideal quantum, hard sphere potential model and Lennard – Jones potential model in turn. The first part of study covers the derivation of thermodynamic properties for the methods stated above. In the second part the thermodynamic property values of gases are determined depends on temperature and pressure for each method individually and relevant graphs are sketched using a kind of numeric analysis program called Mathematica. Then the results are discussed by comparison among calculated values and experimental data also obtaining the errors for specific temperature zones and pressure values which is 1 bar and 5 bar.

1. GİRİŞ

20. yüzyılın başlarında temelleri atılan ve klasik mekaniğin açıklayamadığı doğa olaylarını açıklamak amacıyla ortaya çıkan kuantum mekaniğinin yalnızca temel fizik bilimine değil mühendislik disiplininin uygulamalarında ve hesaplamalarında da katkıları olduğu bir gerçektir. Bu bağlamda var olan teorik bilginin pratikteki sonuçlarının doğruluk düzeyini belirlemede bir katkı olması amacıyla istatistik termodinamik bilimi ışığında gazların temel termodinamik özelliklerini basınç ve sıcaklığa bağlı olarak türetebilen sayısal modelleme tekniği uygulanarak sonuçların ölçüm değerleri ile karşılaştırılması ve teorideki modellerin kendi aralarındaki doğruluk payları farklarının belirlenmesi bu tez çalışmasının temel amacını oluşturmaktadır.

1.1 Tezin Konusu

Gazların termodinamik özelliklerinin belirlenmesi ısıtma, soğutma, enerji dönüşümü gibi uygulamalarda kullanılan termodinamik gaz çevrimleri hesaplamalarının temelini oluşturmaktadır. Oda koşullardan daha yüksek sıcaklıklarda deneysel olarak ölçülebilen ve tablolar haline getirilebilen bu özelliklerin belirlenmesi gazların yoğuşma sıcaklığına yakın olan görece düşük sıcaklıkları ifade eden kriyojenik bölgede aynı oranda fizibil olmamaktadır. Bununla birlikte bu sıcaklık aralığında ideal gaz varsayımı ile yapılan hesaplamalar gerçek değerlerden ihmal edilemez düzeyde sapmalara neden olmaktadır. Bu temel nedenlerden ötürü sapmalardaki hata paylarını en aza indirmek ve deney ortamı oluşturmaya gerek bırakmayacak düzeyde yakın sonuçlar elde etmek amacıyla tez konusunun merkezinde gazların entalpi entropi ve özgül ısı gibi temel termodinamik özelliklerini yalnızca basınç ve sıcaklık parametreleriyle türetebilen bilgisayar destekli matematiksel bir model bulunmaktadır.

1.2 Literatür Özeti

Gazların kriyojenik sıcaklıklardaki termodinamik özellikleri konusunda literatürde yapılan çalışmalar deneysel ölçümlerin zorluğu nedeniyle bilgisayar destekli nümerik hesaplama yöntemleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Farklı gazların görece yoğun fazdaki termofiziksel ve akışkanlık özelliklerini belirlemek amacıyla sonlu farklar veya sonlu kareler gibi sayısal yöntem tabanlı bir çok program uygulaması mevcuttur. Bu programlardan bazıları NIST-12, MIPPROPS, ALLPROPS, ICMPROPS, GASPAK dır. Sonlu farklar yöntemiyle gazların belirli şartlar için deneysel verilerini kullanarak sayısal parametreler yardımıyla BWR ve Wagner denklemleri gibi hal denklemlerini çözme ilkesine dayalı bu programlar üniversiteler ve ilgili firmalar kanalıyla ticari olarak kullanıma açıktır. Bununla birlikte kriyojenik mühendislik uygulamalarında kullanılmak üzere gazların termodinamik özelliklerini bu ve benzeri programlar aracılığıyla tablolar halinde içeren kitaplar literatürde bulunmaktadır.

Bununla birlikte gerçek gazların entalpi, entropi ve özgül ısı gibi termofiziksel özellikleri ile viskozite, ses hızı, difüzyon katsayısı gibi transport özelliklerinin modellenmesi amacıyla çeşitli çalışmalar literatürde yer almaktadır. Referans [1] deki çalışmada sıkıştırılabilirlik faktörünün gerçek gaz yaklaşımı tanımından hareketle sıcaklığa bağlı katsayıları, hidrojen gazının kritik noktadaki basınç, sıcaklık ve özgül hacim verilerinden yararlanılarak kritik sıcaklık ve mutlak sıcaklık limitlerini göz önünde bulundurup hesaplandıktan sonra sıcaklık, gaz sabiti ve boyutsuz parametrelere bağlı olarak elde edilen termodinamik ve transport özellikler deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Referans [2] de bulunan çalışmada ise Lennard – Jones potansiyel modeli ve Monte Carlo algoritmasından yararlanılarak farklı karbon sayılı hidrokarbonlardan oluşan yüksek basınçta iki karışımdaki her bir gazın mol yüzdeleri, yoğunlukları, Joule – Thomson katsayıları, özgül ısıları, ısıl genleşme katsayıları, izotermal sıkıştırılabilirlik katsayıları belirlenmiştir.

Referans [3] teki çalışmada parçacıklar arası etkileşim modellerini türetmek amacıyla radyal dağılım fonksiyonu olarak tanımlanan fonksiyonda çeşitli düzeltmeler yaparak argon gazının belirli sıcaklık ve basınç değerlerine karşılık gelen yoğunluk ve iç enerji özellikleri elde edilmiş ve düzeltme yapılmamış model ile deneysel veriler hesaplanan sonuçlar ile karşılaştırılmıştır.

Referans [4] te bulunan çalışmada ise küresel simetrik özellikteki Kiara potansiyel modeli küresel olmayan molekül yapıdaki hidrokarbonların basınç ve sıcaklığa bağlı özgül hacimlerinin hesaplanması amacıyla uygulanmış ve deneysel verilerle kabul edilebilir doğrulukta uyum gösterdiği belirlenmiştir. Referans [5] te Van der Waals hal denklemindeki katsayılar hacme bağlı maksimize edilerek belirlendikten sonra çeşitli maddelerin faz geçiş bölgelerinde sıvı – gaz derişimleri hesaplanarak deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Referans [6] daki çalışmada Katı Küre, Kare Kuyu, Sutherland ve Lennard – Jones potansiyel modelleri göz önünde bulundurularak helyum, neon, azot, oksijen, karbonmonoksit ve azotoksit gazlarının ilgili model parametreleri türetilip karşılaştırılmıştır. Bunun yanında farklı modeller yardımıyla her bir gaz için viskozite, difüzyon katsayısı, termal iletkenlik katsayısı gibi özellikler hesaplanmış ve hata payları belirlenmiştir. Referans [7] de ise çeşitli potansiyel modellerde iyileştirme yapılarak azot, oksijen, argon ve metan gazlarının ilgili modele ait parametreleri ile gazların difüzyon, ısıl iletkenlik katsayısı ve viskozite gibi özellikleri türetilmiş ve modeller arasında karşılaştırma yapılmıştır. Son olarak referans [8] de 11 farklı hal denklemini hidrojenin termodinamik özelliklerini belirlemek amacıyla karşılaştırılmıştır. Çalışmada hidrojenin kritik noktadaki değerleri baz alınarak her bir modelin parametreleri hesaplanmış daha sonra da virial katsayı, sıkıştırılabilirlik faktörü, entalpi entropi, özgül ısı, ses hızı, özgül hacim gibi özellikler türetilerek deneysel verilere göre hata payları elde edilmiştir. Bu hata paylarına bağlı olarak hangi özellik için hangi hal denkleminin görece doğru sonuçlar verdiği listelenmiştir.

1.3 Tezin içeriği

Tez çalışması kapsamında, öncelikle gazların termodinamik özelliklerini modelleyen programın teorik temelini oluşturan istatistik termodinamiğin temel ilkelerine yer verilmiştir. Bu bağlamda kullanılan istatistiksel yaklaşımların dayandığı teoriler ve bunlar arasındaki farklar belirtildikten sonra istatistik termodinamiğin metodolojisine yer verilmiştir. Daha sonra tek ve çift atomlu gazların termodinamik özelliklerini belirten denklemler ideal kuantum istatistik yaklaşımıyla türetilmiştir. Tartışılacak sonuçların sayısını arttırmak amacıyla klasik gerçek gaz yaklaşımıyla ilgili modeller için temel termodinamik büyüklükleri veren bağıntılar elde edilmiştir.

Tezin sonraki bölümünde teorik olarak elde edilen denklemlerin uygulama sonuçları tek ve çift atomlu gazlar için ayrı ayrı verilmiştir. Sıcaklığa bağlı olarak değişen termodinamik özellikler için 1 bar ve 5 bar olmak üzere iki ayrı basınç değeri için sonuçlar belirlenmiştir.

Sonuçlar bölümünde ise kullanılan ideal kuantum ve klasik gerçek yaklaşımında elde edilen veriler ışığında modeller arasındaki farklar sıcaklık ve basınç parametreleri göz önünde bulundurularak tartışılmıştır.

2. GAZLARIN İSTATİSTİK TERMODİNAMIĞI

2.1 İstatistik Termodinamiğin Yöntemleri ve İstatistikler

İstatistik termodinamik, bir sistemin iç enerji, entalpi entropi vb. makroskobik düzeyde termodinamik özelliklerini hesaplamak amacıyla sistemi oluşturan parçacıkların konum ve momentum gibi mikroskobik düzeydeki özelliklerin her birini ayrı ayrı hesaplamak yerine fiziksel olarak ölçülebilen parametrelere karşılık gelen tüm bu mikrodurumların bulunma olasılığı verilerine istatistiksel yöntem yaklaşımı kullanan bir disiplindir. Daha özlü bir ifadeyle istatistik termodinamik yöntemleri sistemi oluşturan parçacıkların mikro düzeydeki özelliklerinden sistemin makro düzeydeki ölçülebilir özelliklerine geçişi sağlar. İstatistik mekanikten istatistik termodinamiğe geçiş entropinin aşağıdaki matematiksel tanımıyla sağlanır.

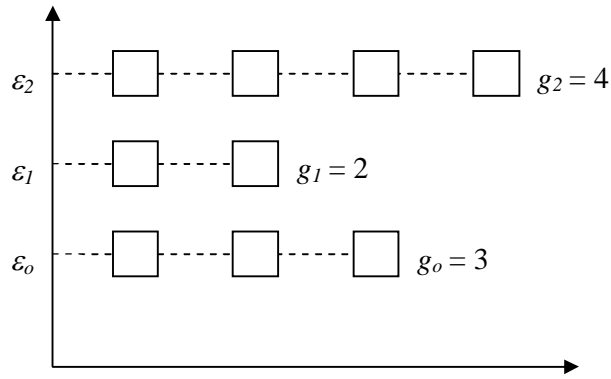
$$S = k_b \ln \Omega \quad (2.1)$$

Bu ifadede S , sistemin entropisi, k_b , Boltzman sabiti, Ω ise her bir makro duruma karşılık gelen mikro durumların sayısıdır. Bu noktada klasik istatistik mekaniğin kullandığı hesaplama yöntemleri termodinamik dengede ve yalıtılmış sistemlerin özelliklerini oldukça verimli bir yakınlıkla verebilmesine rağmen çevresiyle kütle ve enerji transferi yapan sistemlerde ve düşük sıcaklıklarda gözlemlenen kuantum etkilerini açıklamakta yetersiz kalır. Bu sebeple daha doğru sonuçlar için kuantum istatistik yaklaşımı ve yöntemlerine başvurmak gerekmektedir.

2.1.1 Dağılımların türetimi ve sınıflandırılması

Gazların istatistik termodinamik yaklaşımında, çalışmaların temellerini atan ve geliştiren bilim adamlarına ithafen Maxwell – Boltzmann (MB), Bose – Einstein (BE) ve Fermi – Dirac (FD) olarak isimlendirilen üç tür dağılım istatistiği bulunmaktadır. Bu bölümde her üç dağılımın özellikleri ve birbirinden ayrılan farkları belirlenecektir.[9]

Bir gazı oluşturan parçacıkların atomik düzeyde dağılımlarını incelemek için Şekil 2.1 deki gibi bir model düşünülebilir. Burada ε_j , j . enerji seviyesini, g_j ise j . enerji seviyesine ait kuantum durumunu belirtmek üzere bu modelin bize anlattığı, atomların kesikli enerji seviyelerinde bulunduğu ve her enerji seviyesinin de farklı kuantum durumlarını içerdiği. Bu bağlamda istatistik termodinamik dağılımları temelde, farklı kuantum durumlarında bulunan atomların ayırtedilebilir olup olmaması ve her bir kuantum durumunun içereceği atom sayısı hakkında herhangi bir limit olup olmamasına göre birbirinden ayrılmaktadır.



Şekil 2.1: Enerji seviyeleri ve kuantum durumları.

2.1.1.1 Maxwell - Boltzmann İstatistiği

MB istatistik dağılımına göre parçacıklar ayırtedilemez özellikle olup kuantum durumu başına düşen parçacık sayısı için herhangi bir limit söz konusu değildir. Burada ayırtedilebilirlik kavramı gazı oluşturan parçacıkların kütle, yük ve spin olarak tanımlanan içsel özellikleri kapsamakta olup. Bu özelliklerin aynı olması halinde parçacıkların izlediği yol takip edilmelidir.

N adet parçacıktan oluşan ve bu parçacıkların ε_j enerji seviyelerinde dağılım gösteren bir sistem düşünelim. Buradan hareketle parçacık sayısı

$$N = \sum_j N_j \quad (2.2)$$

sistemin iç enerjisi ise

$$U = \sum_j N_j \varepsilon_j \quad (2.3)$$

eşitlikleri ile verilir. MB yaklaşımına göre ayırtedilemez parçacıkların herhangi bir sayı sınırı olmadan enerji seviyelerindeki ve kuantum durumlarındaki dağılımı

$$\Omega_{MB} = N! \prod_j \frac{g_j^{N_j}}{N_j!} \quad (2.4)$$

denklemlerle ifade edilir. Burada Ω_{MB} , parçacıkların MB istatistiğine göre mikrodurumları sayısını, N parçacık sayısını, N_j j enerji seviyesindeki parçacık sayısını, g_j ise j kuantum durumunu ya da diğer adıyla dejenerasyonu belirtmektedir. Bu ifadeyi logaritmik formda yazarsak

$$\ln \Omega_{MB} = \ln(N!) + \sum_j (N_j \ln g_j - \ln N_j!) \quad (2.5)$$

denklemleri elde edilir. Büyük faktöriyeller için matematiksel türetim yükünü azaltmak amacıyla Stirling formülünü uygulandığında (2.3) eşitliği

$$\ln \Omega_{MB} = N \ln N - N + \sum_j (N_j \ln g_j - N_j \ln N_j - N_j) \quad (2.6)$$

denklemlerine dönüşecektir. Parçacıkların en olası dağılımını belirlemek üzere denklem (2.4) ün türevi alınıp sıfıra eşitleyelim.

$$d(\ln \Omega_{MB}) = \sum_j (\ln g_j dN_j - \ln N_j dN_j - dN_j) = 0 \quad (2.7)$$

Burada toplam parçacık sayısının ve toplam iç enerjinin sabit olduğu bilindiğinden

$$dN = \sum_j dN_j = 0 \quad (2.8)$$

$$dU = \sum_j \varepsilon_j dN_j = 0 \quad (2.9)$$

(2.8) ve (2.9) un yardımıyla

$$\sum_j \left(\ln \frac{g_j}{N_j} dN_j \right) = 0 \quad (2.10)$$

elde edilir. En olası dağılımdaki parçacık sayısını belirlemek için Lagrange çarpanları metodu uygulandığında

$$\ln \frac{N_j}{g_j} + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0 \quad (2.11)$$

diğer bir gösterimle ise

$$N_j = g_j e^{-\alpha - \beta \varepsilon_j} \quad (2.12)$$

(2.12) denklemi MB dağılım yasası olarak bilinen denklemdir. Burada α ve β lagrange çarpanları olup büyüklükleri diğer dağılımlar türetildiğinde elde edilecektir.

2.1.1.2 Bose - Einstein İstatistiği

BE dağılımında ayırtedilemez parçacıkların mikrodurumlarının sayısı, yine bir kuantum durumu başına düşen parçacık sayısında herhangi bir sınır olmaksızın

$$\Omega_{BE} = \prod_j \frac{(g_j + N_j - 1)!}{(g_j - 1)! N_j!} \quad (2.13)$$

ifadesiyle belirlenir. Burada MB dağılımındaki metodoloji uygulanmadan önce dejenarson sayısı g_j nin 1 den çok büyük olmasından hareketle

$$\ln \Omega_{BE} = \sum_j \left[(g_j + N_j) \ln (g_j + N_j) - g_j \ln g_j - N_j \ln N_j \right] \quad (2.14)$$

denklemi elde edilir. Benzer şekilde en olası dağılımı bulmak amacıyla (2.14) ün türevi sıfıra eşitlenerek

$$d(\ln \Omega_{BE}) = \sum_j \left[dN_j + \ln (g_j + N_j) dN_j - dN_j - \ln N_j dN_j \right] = 0 \quad (2.15)$$

daha özlü olarak

$$\sum_j \left[-\ln \left(\frac{g_j + N_j}{N_j} \right) \right] dN_j = 0 \quad (2.16)$$

eşitliği elde edilir. Lagrange çarpanları metodunu uygulamak üzere (2.2) yi α ile (2.3) ü β ile çarpıp toplamlarından (2.14) ü çıkardığımızda

$$\sum_j \left[-\ln \left(\frac{g_j + N_j}{N_j} \right) + \alpha + \beta \varepsilon_j \right] dN_j = 0 \quad (2.17)$$

bulunur. (2.15) denklemindeki serinin ilk iki terimi hariç diğer terimlerindeki katsayıların sıfır olmasından hareketle (2.15) kısalarak

$$-\ln \left(\frac{g_j + N_j}{N_j} \right) + \alpha + \beta \varepsilon_j = 0 \quad (2.18)$$

halini alır. Buradan en olası BE dağılımı

$$N_j = \frac{g_j}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_j} - 1} \quad (2.19)$$

eşitliğiyle belirlenir.

2.1.1.3 Fermi - Dirac İstatistiği

FD istatistiğindeki parçacıklar, MB ve BE istatistiklerinden farklı olarak herhangi bir kuantum durumun en fazla bir adet parçacık içereceği şeklinde özetlenebilen Pauli dışarılanma ilkesine uyan parçacıklardır. Bu tür parçacıkların içsel açısal momentumları ya da diğer bir ifadeyle spinlerinin büyüklükleri yarı tamsayılar ile orantılıdır. FD istatistiğine göre parçacıkların mikrodurumları sayısı

$$\Omega_{FD} = \prod_j \frac{g_j!}{(g_j - N_j)! N_j!} \quad (2.20)$$

denklemini ifade edilir. Daha önce MB ve BE istatistiklerinde uygulana metodoloji ile FE istatistiğindeki parçacıkların en olası dağılımı

$$N_j = \frac{g_j}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_j} + 1} \quad (2.21)$$

denklemini ifade edilir.

2.1.2 Termodinamik büyüklüklerin hesabı

İstatistik termodinamikte kullanılan üç dağılımın fiziksel anlamdaki temel farkı, MB istatistiğinin yüksek sıcaklık ve düşük yoğunluk şartlarında gazların termodinamik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılırken, düşük sıcaklıklarda ve yüksek yoğunluklu, parçacık arası etkileşim ihmal edilmediği şartlarda ortaya çıkan kuantum etkilerinin devreye girmesiyle termodinamik özelliklerin daha doğru bir biçimde belirlenmesi amacıyla BE ve FD istatistiğinin kullanılmasıdır. Pauli dışarlama ilkesine uymayan tek ve özdeş çift atomlu gazların kriyojenik sıcaklık aralığında termodinamik özelliklerini belirleneceği bu çalışmada kullanılacak istatistik BE istatistiğidir.

İstatistik yaklaşımı termodinamik özelliklere uygulanmasını sağlayan (2.1) denklemi ile (2.8) , (2.9), (2.14) ve (2.19) denklemleri birleştirilip gerekli düzenlemeler yapıldığında

$$S = \alpha k_b N + \beta k_b U - k_b \sum_j g_j \left[\ln \left(1 - e^{-\alpha - \beta \epsilon_j} \right) \right] \quad (2.22)$$

gazın entropisi veren bağıntı elde edilir. Lagrange çarpanlarını elde etmek amacıyla

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \quad (2.23)$$

özdeşliğinden yararlanarak

$$\beta = \frac{1}{k_b T} \quad (2.24)$$

katsayısı elde edilir. Bu değer (2.21) de yerine konulup

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

bağıntısı yardımıyla

$$F = -\alpha k_b TN + k_b T \sum_j g_j \left[\ln \left(1 - e^{-\alpha - \frac{\epsilon_j}{k_b T}} \right) \right] \quad (2.26)$$

eşitliği elde edilir. Burada F Helmholtz serbest enerjisi olup α katsayımı belirlemek amacıyla kimyasal potansiyel olarak tanımlanan μ nün

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{v,T} \quad (2.27)$$

özdeşliğinden hareketle

$$\alpha = -\frac{\mu}{k_b T} \quad (2.28)$$

α katsayısı belirlenir. Bu katsayılar her üç istatistik dağılım yasasını belirten (2.12), (2.17) ve (2.19) denklemlerinde yerine yazıldığında MB istatistiği için

$$N_j = g_j e^{\frac{\mu - \epsilon_j}{k_b T}} \quad (2.29)$$

BE istatistiği için

$$N_j = \frac{g_j}{e^{(\epsilon_j - \mu)/k_b T} - 1} \quad (2.30)$$

FD istatistiği için

$$N_j = \frac{g_j}{e^{(\epsilon_j - \mu)/k_b T} + 1} \quad (2.31)$$

hallerini alırlar. Gazların termodinamik özelliklerini belirlemede Helmholtz serbest enerjisi anahtar görevi görür. Zira diğer tüm termodinamik özellikler Helmholtz serbest enerji cinsinden türetilir. BE istatistiğinde j enerji seviyesindeki parçacıkların denge dağılımı ifade eden (2.30) denklemi

$$N_r = \frac{1}{e^{(\epsilon_r - \mu)/k_b T} - 1} \quad (2.32)$$

r kuantum durumundaki parçacık denge dağılımını veren bağıntıya dönüştürülerek (2.26) denklemi (2.24) ve (2.28) mın da yerlerine yerleştirilerek

$$F = \mu N + k_b T \sum_r \ln \left(1 - e^{(\varepsilon_r - \mu)/k_b T} \right) \quad (2.33)$$

halini alır. Burada ε_r , r seviyesindeki kuantum durumunda bulunan paçacıkların enerji özdeğerleri olup F , tüm kuantum durumundaki paçacıkların toplam serbest enerjisini ifade etmektedir.

2.2 İdeal davranıştaki tek atomlu gazların termodinamik özellikleri

Denklem (2.33) de bulunan tek atomlu gaz paçacıkların enerji özdeğerleri bilinirse sistemin serbest enerjisi hesaplanarak diğer tüm termodinamik özellikler elde edilebilir.[9]

Paçacıkların enerji özdeğerlerini bulmak amacıyla tek paçacık için üç boyutta zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminde yararlanılır

$$\nabla^2 \Psi(r) + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (\varepsilon_r - V(r)) \Psi(r) = 0 \quad (2.34)$$

Burada h planck sabiti, m paçacığın kütlesi, $V(r)$ potansiyel alan, ε_r paçacığın enerji özdeğeri olup $\Psi(r)$, ε_r enerjisine karşılık gelen dalga fonksiyonudur. İdeal davranışta bulunan bir gaz için

$$V(r) = 0 \quad (2.35)$$

Potansiyel alanı (2.35) teki gibi sıfır kabul ederek boyutları X, Y, Z olan dikdörtgenler prizması şeklindeki bir domende bulunan gazın dalga denklemini

$$\nabla^2 \Psi(r) + \kappa^2 \Psi(r) = 0 \quad (2.36)$$

halini alır. Burada κ dalga vektörü olup

$$\vec{\kappa} = \kappa_x \vec{x} + \kappa_y \vec{y} + \kappa_z \vec{z} \quad (2.37)$$

olmak üzere

$$\kappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \varepsilon_r \quad (2.38)$$

şeklinde düzenlenir. Sınır şartlar aşağıdaki gibi yazıldığında

$$\begin{aligned} \Psi(0, y, z) &= \Psi(X, y, z) = 0 \\ \Psi(x, 0, z) &= \Psi(x, Y, z) = 0 \\ \Psi(x, y, 0) &= \Psi(x, y, Z) = 0 \end{aligned} \quad (2.39)$$

Dalga denkleminin çözümü

$$\Psi(x, y, z) = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{XYZ}} \sin(\kappa_x x) \sin(\kappa_y y) \sin(\kappa_z z) \quad (2.40)$$

halinde yazılır. Denklem (2.39) da bulunan dalga vektörü bileşenleri ise aşağıdaki gibi tanımlanır:[10]

$$\kappa_x = \frac{\pi}{X} i \quad \kappa_y = \frac{\pi}{Y} j \quad \kappa_z = \frac{\pi}{Z} k \quad (i, j, k = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.41)$$

ε_r enerji ifadesini türetmek üzere

$$\kappa^2 = \kappa_x^2 + \kappa_y^2 + \kappa_z^2 \quad (2.42)$$

denklemine (2.41) deki değerler yazılarak

$$\kappa^2 = \pi^2 \left[\left(\frac{i}{X} \right)^2 + \left(\frac{j}{Y} \right)^2 + \left(\frac{k}{Z} \right)^2 \right] \quad (i, j, k = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.43)$$

elde edilir. Burada i, j, k sayıları kuantum hal değişkenlerini ifade eder. Bu denklem (2.38) denklemi ile birleştirilerek

$$\varepsilon_r = \frac{h^2}{8m} \left[\left(\frac{i}{X} \right)^2 + \left(\frac{j}{Y} \right)^2 + \left(\frac{k}{Z} \right)^2 \right] \quad (2.44)$$

enerji özdeğerleri denklemi domenin boyutlarına bağlı olarak belirlenir.

Denklemin önemli bir özelliği ise parçacığın enerji özdeğerlerinin kesikli olduğunu göstermesidir. Bu noktada denklem (2.33) te bulunan $\varepsilon_r/k_b T$ ifadesi

$$\frac{\varepsilon_r}{k_b T} = (\alpha_x i)^2 + (\alpha_y j)^2 + (\alpha_z k)^2 \quad (2.45)$$

şeklinde yazılabilir. Burada

$$\alpha_x = \frac{L_c}{L_x} \quad \alpha_y = \frac{L_c}{L_y} \quad \alpha_z = \frac{L_c}{L_z} \quad (2.46)$$

boyutsuz ters ölçek katsayılarını, L_c ise sıcaklığa bağlı kritik bir uzunluğu ifade eder. Bu uzunluk, parçacığın en olası deBroglie dalga boyunun yarısı olup

$$L_c = \frac{h}{2\sqrt{2mk_b T}} \quad (2.47)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (2.33) te bulunan

$$Z = \sum_r \ln \left(1 - e^{(\varepsilon_r - \mu)/k_b T} \right) \quad (2.48)$$

ifadesi bölüşüm fonksiyonu olarak tanımlanır ve istatistik yaklaşımda karakteristik öneme sahiptir. Denklem (2.32) de

$$\Lambda = \frac{\mu}{k_b T} \quad (2.49)$$

şeklinde bir kısaltma yapıp (2.45) in de denklem (2.32) ye yerleştirilmesiyle

$$N = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{e^{\left[-\Lambda + (\alpha_x i)^2 + (\alpha_y j)^2 + (\alpha_z k)^2 \right]} - 1} \quad (2.50)$$

denklemini elde edilir. Bu noktada ters ölçek katsayıların sıfıra çok yakın değerler aldığı göz önünde bulundurularak ve polilogaritma fonksiyonu kullanarak ifade

$$N = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{didjdk}{e^{\left[-\Lambda + (\alpha_x i)^2 + (\alpha_y j)^2 + (\alpha_z k)^2 \right]} - 1} = \frac{\pi^{3/2}}{8\alpha_x \alpha_y \alpha_z} Li_{3/2} \left[e^{\Lambda} \right] \quad (2.51)$$

şeklini alır. (2.48) de verilen bölüşüm fonksiyonu benzer yaklaşımla

$$Z = -\frac{\pi^{3/2}}{8\alpha_x\alpha_y\alpha_z} Li_{5/2}[e^\Lambda] \quad (2.52)$$

şeklini alır. Denklem (2.51) ve (2.52) birleştirilerek

$$Z = -N \frac{Li_{5/2}[e^\Lambda]}{Li_{3/2}[e^\Lambda]} \quad (2.53)$$

şeklinde kısaltılır. (2.33) denklemi, (2.50), (2.51) ve (2.53) in yardımıyla

$$F = Nk_b T \left(\Lambda - \frac{Li_{5/2}[e^\Lambda]}{Li_{3/2}[e^\Lambda]} \right) \quad (2.54)$$

halini alır. Buradan hareketle

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (2.55)$$

özdeşliğinden yararlanarak

$$S = Nk_b \left[\frac{5 Li_{5/2}[e^\Lambda]}{2 Li_{3/2}[e^\Lambda]} - \Lambda \right] \quad (2.56)$$

denklemi ile gazın entropi değeri hesaplanabilir. Benzer şekilde gazın iç enerjisi,

$$U = F + TS = \frac{3}{2} k_b T \frac{Li_{5/2}[e^\Lambda]}{Li_{3/2}[e^\Lambda]} \quad (2.57)$$

gazın basıncı,

$$P = \frac{N}{V} k_b T \frac{Li_{5/2}[e^\Lambda]}{Li_{3/2}[e^\Lambda]} \quad (2.58)$$

entalpisi,

$$H = F + T + PV = \frac{5}{2} Nk_b T \frac{Li_{5/2} [e^\Lambda]}{Li_{3/2} [e^\Lambda]} \quad (2.59)$$

sabit hacimde özgül ısısı,

$$c_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = Nk_b \left[\frac{15 Li_{5/2} [e^\Lambda]}{4 Li_{3/2} [e^\Lambda]} - \frac{9 Li_{5/2} [e^\Lambda]}{4 Li_{3/2} [e^\Lambda]} \right] \quad (2.60)$$

son olarak gazın sabit basınçta özgül ısısı,

$$c_p - c_v = -T \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T} \quad (2.61)$$

denklemleri yardımıyla

$$c_p = Nk_b \left[\frac{15 Li_{5/2} [e^\Lambda]}{4 Li_{3/2} [e^\Lambda]} - \frac{9 Li_{5/2} [e^\Lambda]}{4 Li_{3/2} [e^\Lambda]} + \frac{\left(\frac{5 Li_{5/2} [e^\Lambda]}{2 Li_{3/2} [e^\Lambda]} - \frac{3 Li_{5/2} [e^\Lambda]}{2 Li_{3/2} [e^\Lambda]} \right)^2}{\frac{Li_{3/2} [e^\Lambda]}{Li_{1/2} [e^\Lambda]}} \right] \quad (2.62)$$

denklemleriyle hesaplanır.

2.3 İdeal davranıştaki çift atomlu gazların termodinamik özellikleri

Önceki bölümde ideal davranıştaki tek atomlu bir gazın enerji özdeğerlerinden faydalanarak termodinamik özellikleri türetilmiştir. Buradaki enerji özdeğeri atomun yalnızca öteleme hareketinden ileri gelmektedir. Oysa çift atomlu gazlarda atomlar arasında iç enerji modları da toplam enerji özdeğerine katkı sağlamaktadır.

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{öt}} + \varepsilon_{\text{iç}} \quad (2.63)$$

Denklemden ε , parçacığın toplam enerjisini, $\varepsilon_{\text{öt}}$, öteleme enerjisini $\varepsilon_{\text{iç}}$ ise iç enerji katkısını belirtmektedir. Bu iç enerji ise

$$\varepsilon_{iç} = \varepsilon_{dön} + \varepsilon_{tit} + \varepsilon_{el} \quad (2.64)$$

şeklinde enerji bileşenlerine ayrılmaktadır. Burada $\varepsilon_{dön}$ dönme enerjisini, ε_{tit} titreşim enerjisini, ε_{el} ise elektronik taban düzeyi enerjisini ifade etmektedir. Buradan hareketle MB istatistiğine göre tanımlanan

$$Z = \sum e^{-\frac{\varepsilon_r}{k_b T}} \quad (2.65)$$

bölüşüm fonksiyonu ifadesine (2.64) denklemini yerleştirilirse denklem [3]

$$Z = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{el}}{k_b T}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_{dön}}{k_b T}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_{tit}}{k_b T}} \sum e^{-\frac{\varepsilon_{el}}{k_b T}} \quad (2.66)$$

olarak daha açık bir ifadeye genişler. Burada dönme bölüşüm fonksiyonu,

$$Z_{dön} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{dön}}{k_b T}} \quad (2.67)$$

titreşim bölüşüm fonksiyonunu,

$$Z_{tit} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{tit}}{k_b T}} \quad (2.68)$$

elektronik bölüşüm fonksiyonu,

$$Z_{el} = \sum g_{e_v} e^{-\frac{\varepsilon_{el}}{k_b T}} \quad (2.69)$$

olarak tanımlanır.

Bölüşüm fonksiyonuna bağlı birim kütle başına iç termodinamik özellikler ise aşağıdaki gibidir:[9]

$$u_{iç} = h_{iç} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_{iç}}{\partial T} \right)_V \quad (2.70)$$

$$s_{iç} = R \ln Z_{iç} + \frac{u_{iç}}{T} \quad (2.71)$$

$$c_{p_{iç}} = \frac{\partial h_{iç}}{\partial T} \quad (2.72)$$

Burada $u_{iç}$, $h_{iç}$, $s_{iç}$, c_p sırasıyla gazın birim kütle başına iç enerji, entalpi, entropi ve sabit basınç özgül ısı ifadeleri olup R , molekülün gaz sabitidir.

2.3.1 Dönmenin Katkısı

Çift atomlu gazların dönmeden kaynaklı enerji katkılarının termodinamik özelliklerine etkisini belirlemek için denklem (2.67) de tanımlanan dönme bölüşüm fonksiyonu ifadesinde bulunan çift atomlu parçacığın kuantalanmış dönme enerji özdeğeri (B.20) den

$$\varepsilon_{dön} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e} j(j+1) \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.73)$$

olarak bulunur. Burada I_e parçacığın eylemsizlik momenti, j ise kuantum dönme sayısıdır. Bu bağıntı denklem (2.67) de yerine yazıldığında dönme bölüşüm fonksiyonu

$$Z_{dön} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} \quad (2.74)$$

şeklinde yazılır. Burada θ_r karakteritik dönme sıcaklığı olup

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I_e k_b} \quad (2.75)$$

her atom için sabit bir değerdir.

Denklem (2.70) ve (2.73) ten hareketle dönmeden kaynaklanan iç enerji ve entalpi katkısı

$$u_{dön} = h_{dön} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln \left(\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} \right)}{\partial T} \right)_V \quad (2.76)$$

halini alır. Benzer şekilde dönmeden kaynaklı entropi ifadesi

$$s_{dön} = R \ln \left(\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} \right) + \frac{u_{dön}}{T} \quad (2.77)$$

şeklinde yazılır. Son olarak sabit basınçta özgül ısı ifadesi ise

$$c_{p_{dön}} = \frac{\partial \left[RT^2 \left(\frac{\partial \ln \left(\sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} j(j+1)} \right)}{\partial T} \right)_V \right]}{\partial T} \quad (2.78)$$

olarak elde edilir.

2.3.2 Titreşimin Katkısı

Çift atomlu molekülün titreşim kaynaklı iç enerji özdeğeri dönme enerjisine benzer olarak kuantalaşmış olup (B.30) dan

$$\varepsilon_{it} = h\nu_\varepsilon \left(\mathbf{v} + \frac{1}{2} \right) \quad (\mathbf{v} = 0, 1, 2, \dots) \quad (2.79)$$

şeklinde [9]. Burada, ν_ε titreşim frekansı, \mathbf{v} ise titreşim kuantum sayısıdır. Bu ifade denklem (2.68) de yerine yazıldığında titreşim bölüşüm fonksiyonu,

$$Z_{it} = \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\left(\frac{h\nu_\varepsilon}{k_b T}\right)k} = \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}} \quad (2.80)$$

halinde yazılır. Burada karakteristik titreşim sıcaklığı

$$\theta_v = \frac{h\nu_\varepsilon}{k_b} \quad (2.81)$$

şeklinde tanımlanır.

Bu noktada tez çalışmasında ele alınacak gazlar için karakteristik titreşim sıcaklığı değerleri çalışmada ilgilenilen sıcaklık bölgesinin üst sınırı olan 300 K den çok daha yüksek değerlerdir.[12] Bu durum da kriyojenik aralıkta, termodinamik özelliklere titreşimin katkılarının ihmal edilebilme olanağını beraberinde getirir. Bu sebeple çalışmada titreşimden kaynaklanan termodinamik özellikler türetilmemiştir.

2.3.3 Elektronik Taban Durumunun Katkısı

Çift atomlu bir gaz molekülü için denklem (2.68) de bulunan enerji özdeğeri taban durumunda sıfır olacağından bölüşüm fonksiyonu,

$$Z_{el} = g_{e_0} \quad (2.82)$$

haline gelir.[9] Burada g_{e_0} taban seviyesi enerji dejenerasyon sayısı olup çalışma kapsamındaki gazlar için 1 değerini alır. Yalnızca oksijen gazı için bu değer 3 olup taban düzeyinde termodinamik özelliklere katkı sağlamaktadır. Bu katkı denklem (2.70) ve (2.72) nin yardımıyla

$$u_{el} = h_{el} = c_{p,el} = 0 \quad (2.83)$$

(2.71) in yardımıyla

$$s_{el} = R \ln g_{e_0} \quad (2.84)$$

şekline getirildiğinde katkının yalnızca entropide olacağı görülür.

2.4 Parçacıklar arası etkileşmenin modellenmesi

Şimdiye kadar olan bölümde tek ve çift atomlu gazların öteleme enerjileri için BE istatistiği, iç etkileşmelerin gözlemlenmediği kadar sıcak ve düşük yoğunluklu ortamlar için dönme ve taban enerji seviyesi için MB istatistiği yaklaşımıyla türetilen matematiksel modelin kriyojenik sıcaklık bölgesinde ne kadar hata payıyla sonuçlar vereceğini gözlemlemek çalışmanın temel amacı idi. Buna karşın bu bölümde hata paylarını aza indirmek amacıyla etkileşmelerin ihmal edilmediği gerçek gaz modelleri ele alınacaktır.

2.4.1 Virial açılım

Gaz moleküllerin bulunduğu bir domende sıcaklığın azalmasıyla birlikte yoğunluğun artması gaz moleküllerinin idealden uzaklaşmalarına ve moleküller arasındaki etkileşmeye neden olduğu özellikle gazın sıvı faza geçme sıcaklığına yakın görece düşük sıcaklıklarda deneysel olarak gözlenmiştir. Buradaki temel faktör gaz molekülleri arasındaki mesafenin belirli bir değerin üstünde olduğunda moleküllerin birbirlerini çekme, aradaki mesafenin bu değerin altında olduğunda ise moleküllerin birbirlerini itme eğiliminde olduğudur. Sıcaklığın azalmasıyla birlikte birbirlerine yeterince yaklaşan gaz moleküllerinin birbirlerinin kapladığı hacme Pauli dışarılanma ilkesi gereğince dahil olamayacağından dolayı gazın gerçek hacmi ideal değerine göre daha düşüktür. Bununla birlikte gaz basıncı molekül arası mesafenin azalmasına ve etkileşme potansiyelinin artmasına bağlı olarak ideal değerinden görece fazla olur.[10]

Basıncıdaki artışı ve hacimdeki azalışı az bir hata payıyla veren Van der Waals denklemi olarak bilinen denklem aşağıdaki gibidir[11]:

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2.85)$$

Burada P , gazın basıncını, V domenin hacimini, n gazın mol sayısını, R universal gaz sabitini, T gazın sıcaklığını a ve b ise sabit katsayıları ifade etmektedir. Bununla birlikte sıvılaşmaya yakın bölgelerde daha hassas sonuçlar elde etmek için parçacıkların konuma bağlı potansiyel fonksiyonunu ve momentum integrallerini içeren bölüşüm fonksiyonunun ideal durumdaki bölüşüm fonksiyonuna katkısını hesaba katılarak türetildiği ve viriyel açılım olarak adlandırılan ve aşağıda verilen basınç denklemi kullanılmalıdır.

$$P = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{n}{V} B_2(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 B_3(T) + \dots\right) \quad (2.86)$$

denkleminde bulunan sıcaklığa bağlı B_2 , B_3 ... sayıları ise viriyel katsayıları adını alır.

2.4.2 Etkileşmenin modellenmesi için çeşitli yaklaşımlar

Bu bölümde viriyel katsayılı terim içeren öteleme bölüşüm fonksiyonunda hareketle daha önceki metodolojiye benzer olarak Helmutz serbest enerjisi elde ettikten sonra diğer termodinamik özellikler farklı etkileşme potansiyelleri göz önünde bulundurularak türetilecektir.

İdeale en yakın haliyle bir parçacığın gerçek gaz yaklaşımı bölüşüm fonksiyonu [5]

$$\zeta = \left(\frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{3/2} V \left(1 - \frac{N}{V} b(T) \right) \quad (2.87)$$

denklemlerle ifade edilmektedir. Bu noktada parçacığın termal dalga boyu olarak tanımlanan büyüklük

$$\lambda_{th} = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_b T}} \quad (2.88)$$

şeklinde ifade edilip,

$$n_q = \frac{1}{\lambda_{th}^3} = \left(\frac{2\pi m k_b T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (2.89)$$

yukarıda yazılan denklem ile tanımlanan kuantum yoğunluğu ile denklem (2.87) daha sade hale getirilebilir:

$$\zeta = n_q (V - Nb(T)) \quad (2.90)$$

Bu bağlamda n_q kuantum yoğunluğu termodinamik istatistik dağılımı tercihinde önemli rol oynar. Zira kapalı bir sistemde birim hacimdeki tanecik sayısı bir başka ifadeyle parçacık konsantrasyonu kuantum yoğunluğundan küçük ise MB dağılımı; büyük veya eşit ise BE veya FD dağılımı kullanılır. Denklem (2.90) ın sağ tarafında bulunan ve sıcaklığa bağlı viriyel katsayı,

$$b(T) = 2\pi \int_0^\infty \left[1 - e^{\left(\frac{-u(r)}{k_b T} \right)} \right] r^2 dr \quad (2.91)$$

olup konuma bağılı etkileşme potansiyelini içermektedir[13]. Elde edilen sonuçların doğruluk hassasiyetine göre geliştirilen etkileşme potansiyellerinden bazıları katı küre, kare kuyu, Lennard Jones (L-J), Kihara ve değiştirilmiş Buckingham potansiyelleridir. Bu tez çalışmasında kriyojenik bölgede gazların termodinamik özellikleri hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırmak amacıyla bu etkileşme potansiyellerinden Katı küre ve L-J potansiyelleri kullanılacaktır.

2.4.2.1 Katı küre potansiyel modeli

Bu model potansiyle yaklaşımlar içinde en basit formda olup etkileşme potansiyel büyüklüğü

$$u(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq r_o \\ 0, & r > r_o \end{cases} \quad (2.92)$$

Burada r_o katı kürenin yarıçapıdır[10]. Denklem (2.91) ile verilen integral çözüldüğünde

$$b(T) = \frac{2\pi}{3} r_o^3 \quad (2.93)$$

denklemi elde edilir. Denkleme göre viriyel katsayı sıcaklıktan bağımsız sabit bir değerdir.

Termodinamik büyüklükleri türetmek üzere

$$N = e^{\mu/k_b T} \zeta \quad (2.94)$$

denkleminde kimyasal potansiyeli μ , aşağıdaki gibi çekilerek

$$\mu = \ln \left(\frac{N}{n_q \left(V - N \frac{2\pi}{3} r_o^3 \right)} \right) k_b T \quad (2.95)$$

Helmholtz serbest enerji ifadesi olan

$$F = N(\mu - k_b T) = Nk_b T \left(\ln \left(\frac{N}{n_q \left(V - N \frac{2\pi}{3} r_o^3 \right)} \right) - 1 \right) \quad (2.96)$$

denkleme yerleştirilir. Bu bağlamda denklemleri domenin hacminden bağımsız hale getirip termodinamik özellikleri birim kütle başına hesaplamak amacıyla

$$P = - \frac{\partial F}{\partial V} \quad (2.97)$$

bağıntısından yararlanarak,

$$\left(V - N \frac{2\pi}{3} r_o^3 \right) = \frac{Nk_b T}{P} \quad (2.98)$$

ifadesi ayrıştırılır. Böylece denklem (2.96) da verilen serbest enerji denklemi

$$F = Nk_b T \left(\ln \left(\frac{P}{n_q k_b T} \right) - 1 \right) \quad (2.99)$$

şeklinde düzenlenir. Denklem (2.55) in yardımıyla entropi

$$S = Nk_b \left(\frac{5}{2} - \ln \left(\frac{P}{n_q k_b T} \right) \right) \quad (2.100)$$

olarak türetilmiş olur.

Bu noktada entropi ifadesini türetirken sıcaklığa göre türevi alınan serbest enerji ifadesinin (2.99) değil (2.96) olduğuna dikkat edilmelidir. Zira denklem (2.55) ifadesinde türev sabit hacim için geçerlidir ve basınç sıcaklığın bir fonksiyonudur. Diğer termodinamik özellikleri türetmek üzere denklem (2.25) ten hareketle iç enerji için

$$U = \frac{3}{2} Nk_b T \quad (2.101)$$

denklemini elde edilir. Gazın entalpisi ise aşağıdaki gibi türetilir.

$$H = U + PV = \frac{3}{2} Nk_b T + PV \quad (2.102)$$

Bu denklemi domenin hacmi olan V teriminden kurtarmak amacıyla denklem(2.98) deki terimler V ye bölünerek gerekli düzenlemeler yapıldığında

$$v = \frac{k_b T}{mP} + \frac{2\pi}{3m} r_o^3 \quad (2.103)$$

bağıntısı elde edilir. Burada v gazın özgül hacmi, m ise atomun kütesidir. Böylece birim kütle başına entalpi ifadesi

$$h = \frac{H}{Nm} = \frac{5}{2} \frac{k_b T}{m} + P \frac{2\pi}{3m} r_o^3 \quad (2.104)$$

denklemleri ile elde edilir. Birim kütle başına sabit basınçta özgül ısı ise

$$c_p = \frac{\partial h}{\partial T} = \frac{5}{2} \frac{k_b}{m} \quad (2.105)$$

olarak türetilir.

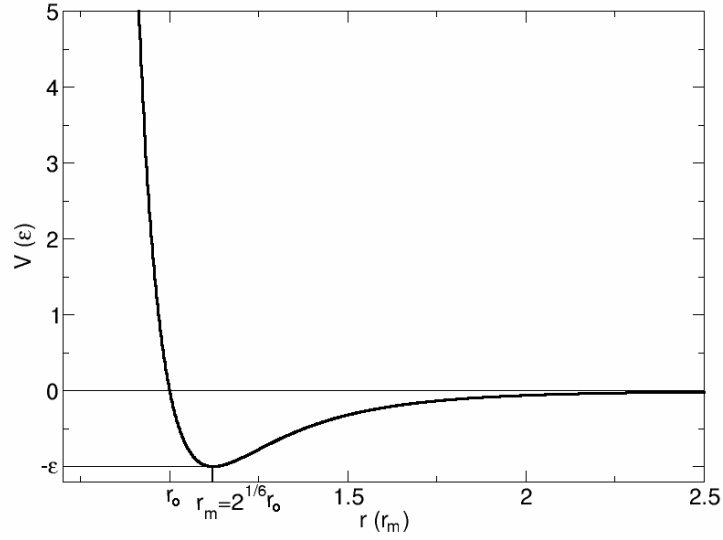
2.4.2.2 Lennard Jones potansiyel modeli

Özellikle özdeş çift atomlu gazların etkileşimini başarıyla açıklayabilen yaklaşımdır.

Potansiyel ifadesi

$$u(r) = 4u_o \left[\left(\frac{r_o}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_o}{r} \right)^6 \right] \quad (2.106)$$

şeklinde dir. u_o terimi, etkileşme potansiyelinin minimum değeri olup r_o terimi potansiyelin sıfır olduğu mesafeyi ifade eder. Şekil 2.2’de L-J potansiyelinin konuma bağlı grafiği gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Lennard – Jones potansiyeli.

Denklem (2.91) integrali alındığında çözüm için hipergeometrik ve Gamma fonksiyonlarından yararlanır. Buna göre viriyel katsayı terimi

$$\frac{4u_0}{k_b T} = \alpha \quad \text{ve} \quad \frac{r_0}{r} = \phi \quad (2.107)$$

boyutsuz büyüklüklerin yardımıyla

$$b(T) = 2\pi r_0^3 \frac{\alpha^4 \pi}{6\sqrt{2}} \left(\frac{{}_2F_1\left(\frac{-1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{\alpha}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{5}{4}\right)} - \frac{{}_2F_1\left(\frac{1}{4}, \frac{3}{2}, \frac{\alpha}{4}\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)} \right) \quad (2.108)$$

halinde çözülür. Burada ${}_2F_1(a, b, x)$, kummer hipergeometrik fonksiyon ve $\Gamma(n)$, Gamma fonksiyonları olmak üzere EK A da gerekli tanımları yapılmıştır.

Denklem (2.108), sade görünmesi amacıyla aşağıdaki türetimlerde $b(T)$ olarak yer alacaktır.

Katı küre modelinde uygulanan metodolojiye paralel olarak denklem (2.94) ten hareketle

$$\mu = \ln \left(\frac{N}{n_q (V - Nb(T))} \right) k_b T \quad (2.109)$$

kimyasal potansiyel belirlenerek (2.96) daki serbest enerji denkleminde yerleştirilir.

$$F = N(\mu - k_b T) = Nk_b T \left(\ln \left(\frac{N}{n_q (V - Nb(T))} \right) - 1 \right) \quad (2.110)$$

Tekrar (2.98) deki bağıntı aracılığıyla

$$(V - Nb(T)) = \frac{Nk_b T}{P} \quad (2.111)$$

ortak büyüklük çekilir. Denklem (2.110) daki serbest enerji ifadesi yeniden düzenlenerek

$$F = Nk_b T \left(\ln \left(\frac{P}{n_q k_b T} \right) - 1 \right) \quad (2.112)$$

halini alır. Sonrasında entropi ifadesi serbest enerjinin (2.110) daki açık formu dikkate alınarak

$$S = \frac{5}{2} Nk_b - Nk_b \ln \left(\frac{P}{n_q k_b T} \right) - NPb'(T) \quad (2.113)$$

şeklinde türetilir. Burada $b'(T)$ terimi $b(T)$ terimini sıcaklığa göre türevini ifade etmektedir. Gazın iç enerjisi,

$$U = \frac{3}{2} Nk_b T - NTPb'(T) \quad (2.114)$$

bağıntısıyla, birim kütle başına entalpisi ise

$$h = \frac{5}{2} \frac{k_b T}{m} - \frac{1}{m} TPb'(T) + P \frac{2\pi}{3m} r_o^3 \quad (2.115)$$

denkleminle ifade edilir. Son olarak birim kütle başına sabit basınçta özgül ısı denklemi

$$c_p = \frac{5}{2} \frac{k_b}{m} - \frac{P}{m} (b'(T) + Tb''(T)) \quad (2.116)$$

şeklinde türetilmiş olur. Burada $b''(T)$, $b(T)$ nin sıcaklığa bağlı ikinci türevini ifade etmektedir.

3. TEK ATOMLU GAZ MODELLERİ ve DENEYSEL KARŞILAŞTIRMA

Bu bölümde tek atomlu gazlardan helyum ve argon gazlarının farklı basınçlar için 300 K ile gazların sıvılaşıma noktalarına kadar olan sıcaklık aralığında Bölüm 2 de türetilen eşitliklerin yardımıyla termodinamik özellikleri bilgisayar ortamında hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırma sonuçları incelenecektir. Hesaplanan termodinamik özellikler, entalpi, entropi ve sabit basınçta özgül ısılardır. Gerçek verilerle karşılaştırmak üzere gazların termodinamik özellikleri iki ayrı yaklaşımla hesaplanmıştır. İlki ideal kuantum istatistik yaklaşımı diğeri ise klasik gerçek gaz yaklaşımıdır. Gazların termodinamik özellikleri 1 bar ve 5 bar basınç için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tüm grafikler için düşey eksen ilgili termodinamik özeliği, yatay eksen ise sıcaklığı belirtmektedir. Grafiklerde üç tür eğri bulunmaktadır. Kırmızı noktalı eğri deney verilerini, mavi renkteki eğri ideal kuantum yaklaşımla hesaplanan değerleri, yeşil renkteki eğri ise L-J potansiyeli yaklaşımıyla hesaplanan değerleri göstermektedir. Bunun dışında değerlerin birbirine yakın olması nedeniyle hata payları çeşitli sıcaklıklar için ideal kuantum yaklaşımı, L-J potansiyel yaklaşımı ve karı küre potansiyel yaklaşımı için hesaplanarak çizelgelerde belirtilmiştir.

3.1 Argon Gazı

Hesaplamalarda kullanılmak üzere azot gazına ait fiziksel büyüklükler Çizelge 3.1 de verilmiştir.[15]

Çizelge 3.1 : Argon gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler.

m [kg]	R [kJ/kg]	r_o [A°]	ε/k_b [K]
6,63368E-26	0,1047	3,41	119

Çizelge 3.1 de bulunan fiziksel büyüklüklerden m , atom kütlesi, R , gaz sabiti, r_o , L-J etkileşme mesafesi, ε/k_b , L-J etkileşme sıcaklığını belirtmektedir.

Bölüm 2 de türetilen denklemler Mathematica programı dilinde yazılıp sayısal yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar ve grafik çizimleri EK C de verilmiştir.

3.2 Helyum gazı

Hesaplamalarda kullanılmak üzere azot gazına ait fiziksel büyüklükler Çizelge 3.2 de verilmiştir.[15]

Çizelge 3.2 : Helyum gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler.

m [kg]	R [kJ/kg]	r_o [Å°]	ϵ/k_b [K]
6,64663E-27	1,03868	2,556	10,22

Bölüm 2 de türetilen denklemler Mathematica programı dilinde yazılıp sayısal yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar ve grafik çizimleri EK C de verilmiştir.

4. ÇİFT ATOMLU GAZ MODELLERİ ve DENEYSEL KARŞILAŞTIRMA

Bu bölümde özdeş çift atomlu gazlardan oksijen, azot ve hidrojen gazlarının farklı basınçlar için 300 K ile gazların sıvılaşma noktalarına kadar olan sıcaklık aralığında Bölüm 2 de türetilen eşitliklerin yardımıyla termodinamik özellikleri bilgisayar ortamında hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırma sonuçları incelenecektir. Hesaplanan termodinamik özellikler, entalpi, entropi ve sabit basınçta özgül ısılardır.

4.1 Özdeş çift atomlu gazların düşük sıcaklıklardaki dönme bölüşüm fonksiyonu

Gazların termodinamik özellik sonuçlarına geçmeden önce görece düşük sıcaklıklarda etkileri ortaya çıkan ve ihmal edilmemesi gereken nükleer taban seviyesi dejenarasyonu ele alınarak denklem (2.74) te belirtilen dönme bölüşüm fonksiyonunun kriyojenik aralık için daha kapsamlı türetilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda parçacıkların Schrödinger denkleminde çözülen dalga fonksiyonunun öteleme ve molekül içi modları heasaba katarak en genel hali

$$\Psi = \Psi_{öt} \Psi_{dön} \Psi_{tit} \Psi_{el} \Psi_{nük} \quad (4.1)$$

yukarıdaki gibidir[9]. Burada için $\Psi_{öt}$, öteleme dalaga fonksiyonu, $\Psi_{dön}$, dönme dalga fonksiyonu, Ψ_{tit} , titreşim dalga fonksiyonu, Ψ_{el} , elektronik taban durumu dalga fonksiyonu, $\Psi_{nük}$ nükleer taban seviyesi dalga fonksiyonu. Temelde dalga fonksiyonlarının önemi fiziksel olarak anlamı parçacıkların bulunma olasılık yoğunluğunu olan $|\Psi^2|$ ifadesinin belirlenmesidir. Bölüm 2 de belirtildiği gibi termodinamik özellikleri karşılaştırmak olan gazların karakteristik titreşim sıcaklıklarının kriyojenik sıcaklıklar için çok yüksek olması nedeniyle titreşim modlarının katkısı ihmal edilmiştir. Bununla birlikte düşük sıcaklıklarda çift atomlu gazların nükleer taban seviyesi modaları ihmal edilemeyecek düzeyde katkı sağlar.

Çift satomlu gazların dalga fonksiyonları simetrik veya antisimetrik olarak ikiye ayrılır. Buna göre çift sayılı kütle numarasına sahip parçacıklar ve dolayısıyla tamsayı katlı spin sayısına sahip parçacıklar simetrik dalga fonksiyonuna, tek sayılı kütle numarasına sahip ve dolayısıyla yarım tamsayı spin sayısına sahip parçacıklar antisimetrik dalga fonksiyonuna sahiptir. Denklem (4.1) de belirtilen toplam dalga fonksiyonunun simetri karakteristiği $\Psi_{dön}$ $\Psi_{nük}$ çarpımıyla belirlenir. Simetrik ve antisimetrik dalga fonksiyonlarının matematiksel ifadesi aşağıdaki gibidir.

$$\Psi_S = \Psi_i(N_1)\Psi_j(N_2) + \Psi_j(N_2)\Psi_i(N_1) \quad (4.2)$$

$$\Psi_A = \Psi_i(N_1)\Psi_j(N_2) - \Psi_j(N_2)\Psi_i(N_1) \quad (4.3)$$

Denklem (4.2) simetrik dalga fonksiyonunu, denklem (4.3) antisimetrik dalga fonksiyonunu ifade etmektedir. Çift çekirdekli bir molekül için simetrik dalga fonksiyonunun fiziksel anlamı molekülü oluşturan parçacıkların konumları değiştirildiğinde dalga fonksiyonunun işaret değiştirmemesi buna karşılık antisimetrik dalga fonksiyonunda işaret değiştirmesidir.

Taban seviyesindeki parçacıkların dejenearson sayısı

$$g_{nük} = 2m_n + 1 \quad (4.4)$$

olarak ifade edilir. Denklemde bulunan m_n nükleer spin kuantum sayısıdır. BE istatistiğine uyan ve çift atomlu bir molekülün simetrik dalga fonksiyon sayısı denklem (2.13) yardımıyla aşağıdaki şekilde

$$\frac{(g_{nük} + 2 - 1)}{(g_{nük} - 1)!2!} = \frac{g_{nük}(g_{nük} + 1)}{2} \quad (4.5)$$

FD istatistiğine uyan çift atomlu bir molekülün antisimetrik dalga fonksiyon sayısı ise denklem (2.20) nin yardımıyla aşağıdaki gibi

$$\frac{g_{nük}!}{(g_{nük} - 2)!2!} = \frac{g_{nük}(g_{nük} - 1)}{2} \quad (4.6)$$

ifade edilir. Dönme dalga fonksiyonunun simetri karakteristiği ise Ek A da belirtilen çift sayılı j ler için simetrik, tek sayılı j ler için antisimetrik olmasıdır. Buradan hareketle tek sayılı kütle numarasına sahip atom çiftinin birleştirilmiş dönme ve nükleer bölüşüm fonksiyonu

$$Z_{dönnük(tek)} = \frac{g_{nük}(g_{nük}-1)}{2} \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)} + \frac{g_{nük}(g_{nük}+1)}{2} \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)} \quad (4.7)$$

Çift sayılı kütle numarasına sahip atom çiftinin birleştirilmiş dönme ve nükleer bölüşüm fonksiyonu ise

$$Z_{dönnük(çift)} = \frac{g_{nük}(g_{nük}+1)}{2} \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)} + \frac{g_{nük}(g_{nük}-1)}{2} \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)} \quad (4.8)$$

denklemleriyle verilir. Böylece kriyojenik sıcaklıklarda gazların dönme enerjilerinin termodinamik özelliklerine katkıları hesaplanırken bölüşüm fonksiyonu olarak denklem (4.7) ve (4.8) göz önünde bulundurulmalıdır.

4.2 Çift atomlu gazların termodinamik özellikleri ve karşılaştırma

Tez çalışması kapsamında ele alınan azot, oksijen ve hidrojen gazlarının termodinamik özellikleri şimdiye kadar olan kısımlarda türetilen denklemler ışığında ideal kuantum yaklaşımı ve klasik gerçek gaz yaklaşımı ile ayrı ayrı hesaplanarak deneysel verilerle karşılaştırılıp belirli sıcaklık bölgelerinde hata payları hesaplanacaktır. Deneysel veriler için Ref. [16] den yararlanılmıştır. Gerçek verilerle karşılaştırmak üzere gazların termodinamik özellikleri iki ayrı yaklaşımla hesaplanmıştır. İlki ideal kuantum istatistik yaklaşımı diğeri ise klasik gerçek gaz yaklaşımıdır. Her iki yaklaşımda da çift atomlu gazların öteleme ve dönme enerji modları göz önünde bulundurulmuştur. Gazların termodinamik özellikleri 1 bar ve 5 bar basınç için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Tüm grafikler için düşey eksen ilgili termodinamik özeliği, yatay eksen ise sıcaklığı belirtmektedir. Grafiklerde üç tür eğri bulunmaktadır.

Kırmızı noktalı eğri deney verilerini, mavi renkteki eğri ideal kuantum yaklaşımla hesaplanan değerleri, yeşil renkteki eğri ise L-J potansiyeli yaklaşımıyla hesaplanan değerleri göstermektedir. Bunun dışında değerlerin birbirine yakın olması nedeniyle hata payları çeşitli sıcaklıklar için ideal kuantum yaklaşımı, L-J potansiyel yaklaşımı ve katı küre potansiyel yaklaşımı için hesaplanarak çizelgelerde belirtilmiştir.

4.2.1 Azot gazı

Hesaplamalarda kullanılmak üzere azot gazına ait fiziksel büyüklükler Çizelge 4.1 de verilmiştir.[15]

Çizelge 4.1 : Azot gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler.

m [kg]	R [kJ/kg]	θ_r [K]	r_o [A°]	ε/k_b [K]
$2 \times 2,32481E-26$	0,2969	2,892	3,7	95,1

Çizelge 4.1 de bulunan fiziksel büyüklüklerden m atom kütlesi, R gaz sabiti, θ_r , karakteristik dönme sıcaklığı, r_o L-J etkileşme mesafesi, ε/k_b L-J etkileşme sıcaklığını belirtmektedir.

Bölüm 2 de türetilen denklemler Mathematica programı dilinde yazılıp sayısal yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar ve grafik çizimleri EK C de verilmiştir.

4.2.2 Oksijen gazı

Hesaplamalarda kullanılmak üzere oksijen gazına ait fiziksel büyüklükler çizelge 4.2 de verilmiştir.[15]

Çizelge 4.2 : Oksijen gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler.

m [kg]	R [kJ/kg]	θ_r [K]	r_o [A°]	ε/k_b [K]
$2 \times 2,65692E-26$	2,2594	2,08	3,58	118

Çizelge 4.2 de bulunan fiziksel büyüklüklerden m atom kütlesi, R gaz sabiti, θ_r , karakteristik dönme sıcaklığı, r_o L-J etkileşme mesafesi, ε/k_b L-J etkileşme sıcaklığını belirtmektedir.

Bölüm 2 de türetilen denklemler Mathematica programı dilinde yazılıp sayısal yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar ve grafik çizimleri EK C de verilmiştir.

4.2.3 Para ve Ortho Hidrojen gazları

Denklem (4.7) ve (4.8) de verilen bölüşüm fonksiyonundaki simetrik ve antisimetrik özelliği pratikte hidrojen gazında gözlemlenebilir. Hidrojen atomunun kuantum spin sayısı $m_n = \frac{1}{2}$ ve denklem (4.4) ten nükleer dejenerasyon sayısı $g_n = 2$ olur. Kütle numarası 1, dolayısıyla tek sayı olan hidrojen atomu için bölüşüm fonksiyonu denklem (4.7) den hareketle

$$Z_{dönük(tek)} = 1 \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)} + 3 \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)} \quad (4.9)$$

şeklini alır. Burada ilk terim simetrik dönme ve antisimetrik nükleer durumlarını belirtir. Bir başka ifadeyle hidrojen moleküllerinin spinleri zıt yönlüdür. Bu özelliği gösteren hidrojen moleküllerine *para hidrojen* adı verilmektedir. Yine denklem (4.7) deki ikinci erim antisimetrik dönme ve simetrik nükleer hallerini belirtir. Diğer bir deyişle bu özelliği gösteren hidrojen moleküllerine *ortho hidrojen* adı verilir. Normal koşullarda bulunan hidrojen gazı bünyesinde farklı termodinamik özelliklere sahip bu iki hidrojen molekülünü barındırır. Öyle ki bölüşüm fonksiyonu tanımı gereği ortho ve para hidrojenin normal hidrojen içindeki parçacık sayısı oranı

$$\frac{N_{ortho}}{N_{para}} = \frac{3 \sum_{j=1,3,5,\dots} (2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)}}{1 \sum_{j=0,2,4,\dots} (2j+1)e^{-\frac{\theta_r}{T}j(j+1)}} \quad (4.10)$$

denklemlerle belirlenir. Normal koşullar gibi görece yüksek sıcaklıklarda tek ve çift sayılı serilerin değerleri birbirlerine yaklaşık eşit olacağından hareketle normal hidrojen gazı içinde % 75 oranında ortho hidrojen % 25 oranında para hidrojen bulunacağı, denklem (4.10) un yardımıyla matematiksel olarak belirlenmiş olur. Benzer şekilde sıcaklık mutlak sıfır noktasına yaklaştığında orto hidrojen miktarının para hidrojen miktarına oranı sıfıra yaklaşacağından kriyojenik sıcaklıklarda hidrojen gazı neredeyse tamamen para hidrojen gazını içerir. Bu sebeple deneysel verilerle karşılaştırılmak üzere hesaplanan termodinamik özellikler para hidrojene aittir. Hesaplamalarda kullanılmak üzere para hidrojen gazına ait fiziksel büyüklükler Çizelge 4.3' de verilmiştir[15].

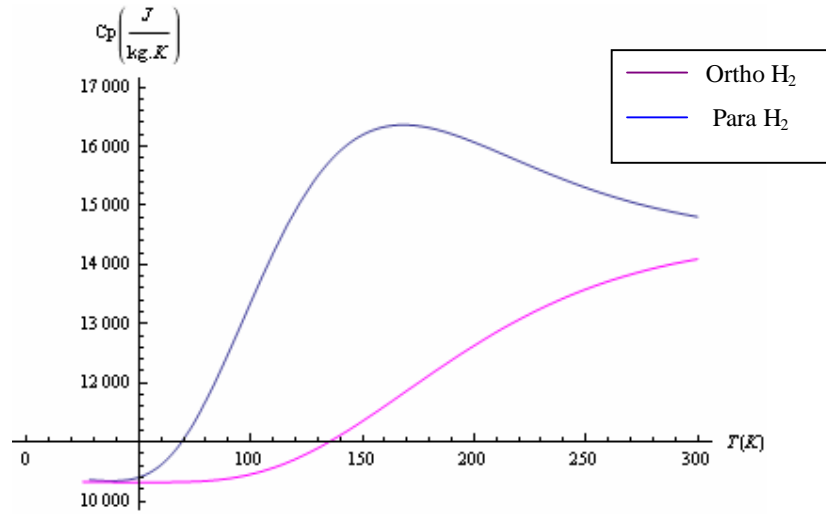
Çizelge 4.3 : Para hidrojen gazına ve L-J karakteristiğine ait fiziksel büyüklükler.

m [kg]	R [kJ/kg]	θ_r [K]	r_o [A°]	ε/k_b [K]
$2 \times 1,67386E-27$	4,1244	87,5	2,96	36,7

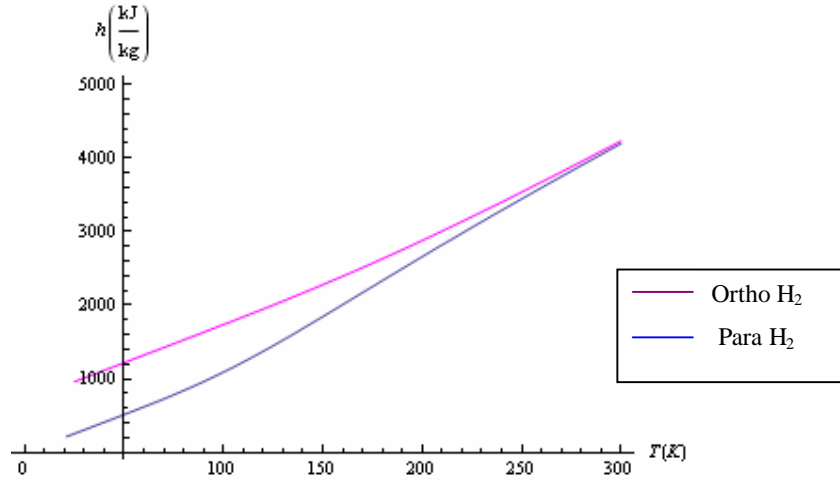
Çizelge 4.3’ de bulunan fiziksel büyüklüklerden m atom kütlesi, R gaz sabiti, θ_r , karakteristik dönme sıcaklığı, r_o L-J etkileşme mesafesi, ε/k_b L-J etkileşme sıcaklığını belirtmektedir.

Bölüm 2 de türetilen denklemler Mathematica programı dilinde yazılıp sayısal yöntemler kullanılarak yapılan hesaplamalar ve grafik çizimleri EK C de verilmiştir.

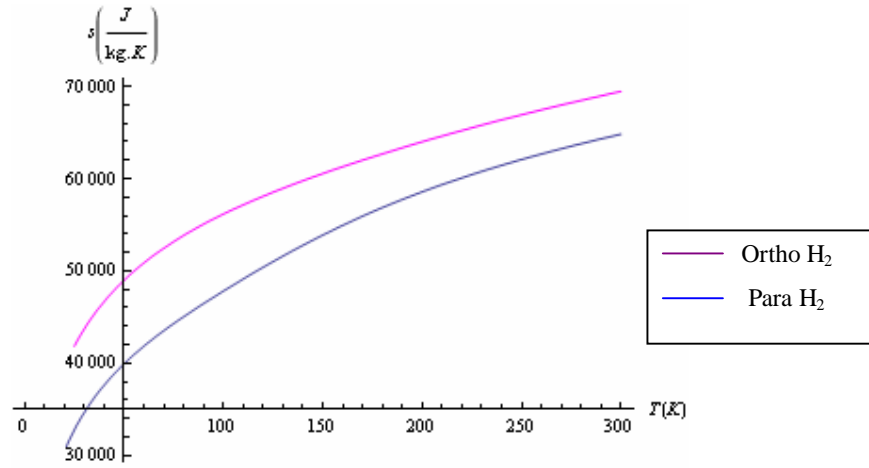
İçsel açısal momentumları bakımından farklılık gösteren, spin yönleri aynı olanın ortho hidrojenden, spin yönleri zıt olan para hidrojene düşük sıcaklıklardaki dönüşümü pratikte, hidrojen depolanması konusunda dikkat edilmesi gereken bir noktadır. Zira hidrojenin sıvı halde depolanması söz konusu olduğunda normal hidrojenin % 98 oranında para hidrojene dönüşme süreci ekzotermik olmasından dolayı açığa çıkan ısı sıvı hidrojenin daha fazla buharlaşarak güvenlik ve maliyet açısından sorun teşkil etmesine neden olur. Bu sebeple depolanacak hidrojenin ortho - para dönüşümünü tamamlamış olması gerekmektedir. Şekil 4.1 , 4.2 ve 4.3’de ortho ve para hidrojenin sırasıyla özgül ısı, entalpi ve entropi grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.1 : 1 bar basınçta para ve ortho H₂ gazlarına ait $c_p - T$ grafiği.



Şekil 4.2 : 1 bar basınçta para ve ortho H₂ gazlarına ait $h - T$ grafiği.



Şekil 4.3 : 1 bar basınçta para ve ortho H₂ gazlarına ait $s - T$ grafiği.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Hata Paylarının Karşılaştırılması

EK C de sırasıyla Ar, He, N₂, O₂ ve para-H₂ gazlarının özgül ısı entalpi ve entropi değerleri sıcaklığa bağlı olarak 1 bar ve 5 bar basınç değerleri için Şekil C.1 den Şekil C.30 a kadar; hesaplama modeli olarak kullanılan ideal kuantum, L-J potansiyel modeldeki ve katı küre potansiyel modellerinin deneysel verilere göre hata paylarının % olarak sonuçları Çizelge C.1 den Çizelge C.10 a kadar verilmiştir. Buna göre sonuçlar aşağıdaki gibidir

1. 1 bar basınç ve 150 K ile 300 K arasındaki bölgede Argon gazına ait entropi değerlerindeki hata payı ideal kauntum ve katı küre modeli için sıvılaşma noktasına kadar aynı olup % 0,07 civarındadır. L-J potansiyel modeli kullanılarak hesaplandığında ise bu değer % 0,04 değerine düşmektedir. 150 K ile sıvılaşma noktasına kadar olan bölgede ise % 0,4 değerine yükselmektedir.
2. Yine 1 bar basınçtaki Argon gazı için entalpi değerlerindeki hata payı 150 K – 300 K arası bölgede % 0,6 civarında olup en yakın sonuçlar ideal kuantum yaklaşımıyla elde edilmektedir. Sıvılaşmaya yakın bölgelerde ise bu değerler % 4 seviyesine çıkmaktadır.
3. 1 bar basınç ve 150 K ile 300 K arasındaki bölgede bulunan argon gazının sabit basınçtaki özgül ısı değerlerindeki hata payı ideal ve katı küre modellerinde aynı olup % 1 mertebesinde; LJ potansiyel modeline göre ise daha düşük değerler almaktadır. Benzer durum 150 K altı bölgede de gözlenmekte olup hata payı % 8 lere çıkmaktadır.
4. 5 bar basınçta bulunan Argon gazının entropi, entalpi ve özgül ısı değerlerindeki hata payı 1 bar basınçtaki değerlere paralel olup oranlar 3-4 kat artmaktadır.
5. Helyum gazının 1 bar basınçta hesaplanan entropi değerlerindeki hata payı her üç yaklaşımda da % 0,2 olup sıcaklık, sıvılaşmaya yaklaştıkça LJ potansiyel modelinde yakınsama gözlemlenirken katı küre modelinde hata payı artmaktadır.

6. 1 bar basınç ve 150 K üstü bölgede Helyum gazının entropi değerlerindeki hata payı % 2 lerdeyken sıcaklığın düşmesiyle % 10 seviyesine çıkmaktadır. Bu noktada göze çarpan, sıvılaşma noktasına yaklaşırken en az hata payının katı küre modelinde gözlemlenmiş olmasıdır. Zira LJ potansiyel modelinde sıvılaşma noktasında hata payı % 42 iken katı küre modelinde bu değer % 27 dir.
7. Helyumun gazının 1 bar basınçtaki özgül ısı değerlerindeki hata payı görece yüksek sıcaklıklarda % 0,01 iken sıvılaşma bölgesine yaklaştıkça % 30 lara çıkmaktadır. Bununla beraber LJ potansiyel modeli ile hesaplanan hata payı sıvılaşma noktasında dahi % 5 civarındadır.
8. Argon gazında olduğu gibi helyum gazının 5 bar basınçtaki termodinamik özelliklerinin hesaplandığı hata payları 1 bar da hesaplanan değerlerle uyumlu olmakla birlikte görece yüksektir.
9. 1 bar basınç ve 150 K ile 300 K arasındaki bölgede ideal kauntum, L-J potansiyel modeli ve katı küre modeli kullanılarak hesaplanan entropi değerleri N_2 ve O_2 gazları için % 0.01 in altında olup para- H_2 gazı için üst sınır % 0,2 değerine çıkmaktadır. 150 K ile sıvılaşma noktası arasındaki bölgede ise hata payları görece artmakta ancak % 1 in üzerine çıkmamaktadır.
10. 1 bar basınç ve 150 K ile 300 K arasındaki bölgede ideal kauntum, L-J potansiyel modeli ve katı küre modeli kullanılarak hesaplanan entalpi değerleri N_2 ve O_2 gazları için % 0.5 in altında olup para- H_2 gazı için üst sınır % 1,5 değerine çıkmaktadır. 150 K ile sıvılaşma noktası arasındaki bölgede ise N_2 ve O_2 için % 3 ü geçmemekte olup, para- H_2 için bu oran % 5 ler mertebesindedir.
11. 1 bar basınç ve 150 K ile 300 K arasındaki bölgede ideal kauntum, L-J potansiyel modeli hesaplanan sabit basınçta özgül ısı değerleri N_2 , O_2 ve para- H_2 gazları için % 1 in altında olup 150 K ile sıvılaşma noktası arasındaki bölgede hata payları N_2 ve O_2 için para- H_2 nin değerlerine göre daha büyüktür.
12. Benzer büyüklükler 5 bar basınç için hesaplandığında moleküller arası etkileşmenin artması nedeniyle öngörülen hata paylarındaki artış sonuçlarla doğrulanmıştır. Ancak yine de bu oranlar sıvılaşma bölgesine çok yakın olmayan bölgelerde % 5 i geçmemektedir.

13. Klasik gerçek gaz yaklaşımı olan L-J ve katı küre modellerinin hata payları incelendiğinde ideal kuantum yaklaşımına göre özellikle 150 K altındaki sıcaklık bölgelerinde deneysel verilere daha fazla yaklaştığı gözlenmektedir. Bu iyileştirme kendisini özellikle özgül ısı değerlerinde göstermektedir.

14. L-J ve katı küre modelleri arasında karşılaştırma yapılmak istenildiğine teorik modele paralel olarak L-J potansiyel modelindeki iyileştirmenin etkisi görece düşük sıcaklıklarda belirgin biçimde fazladır.

15. İdeal kuantum yaklaşımında kullanılan BE istatistiği yerine MB istatistiği kullanıldığında değerler arasındaki fark ihmal edilecek düzeyde azdır. Buradan hareketle ideal kuantum modeli için BE istatistik yaklaşımı yerine işlem yükü daha az olan MB istatistiği kullanmak için bir sakınca yoktur. BE istatistiğinin MB istatistiğine göre sonuç düzeyinde fark yaratacak bölgenin gazların sıvı faza geçtikten sonraki sıcaklık bölgesinde olacağı tahmin edilmektedir.

16. Genel olarak termodinamik özellikleri ideal kuantum, LJ ve katı küre modelleriyle hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırılarak belirlenen hata paylarını gözlemleyerek ortalama 300 K ile 100 K arasındaki bölgede hata paylarının birbirine çok yakın olması ve işlem yükünü ve süresini azaltmak amacıyla katı küre modeli tercih edilmesi doğru bir tercih olacaktır. Ancak sıvılaşma noktalarına yakın bölgede özellikle entropi ve özgül ısı değerlerinde doğruluk açısından belirgin fark gösteren LJ potansiyel modelini tercih etmek daha sağlıklı bir yaklaşım olacaktır.

5.2 Öneriler

Tez çalışması kapsamını genişletmek amacıyla öneriler aşağıdaki gibidir

1. BE istatistiği etkilerini gözlemek için sıcaklık alt sınırı sıvılaşma bölgesinin altına çekilebilir. Böylece termodinamik özellikler, Bose-Einstein kondansasyonu, süper akışkanlık gibi makroskobik düzeydeki kuantum etkilerin deneysel olarak gözlemlendiği sıvı fazdaki bölgede incelenerek matematik modelin deneysel verilerle uyumluluğu tartışılabilir.

2. Katı küre ve L-J potansiyeli dışındaki klasik gerçek gaz modelleri, deneysel verilerle karşılaştırma, modelleri kendi aralarında karşılaştırma ve aynı model için farklı sıcaklık bölgelerinde karşılaştırma sayıları artırılabilir.

3. Özdeş olmayan çift atomlu gazların ve çok atomlu gazların termodinamik özellikleri benzer matematiksel yaklaşımla genişletilerek bu gazların da termodinamik özellikleri hesaplanıp deneysel verilerle karşılaştırılabilir.
4. Aynı sıcaklık aralığında fakat daha yüksek basınç koşullarında benzer termodinamik özellikler türetilip deneysel verilerle karşılaştırılabilir.
5. Klasik gaz yaklaşımının bir sonraki adımı olan klasik kuantum gaz yaklaşımı uygulanarak özellikle görece düşük sıcaklıktaki termodinamik özelliklerin deneysel verilerle arasındaki uyumluluk hesaplanıp tartışılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Chen, H., Zheng, J., Xu, P., Li, L., Liu, Y., and Bie, H.**, 2009. Study on real-gas equations of high pressure hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 3100-3104
- [2] **Lagache, M.H., Ungerer, Ph. and Boutin, A.**, 2004. Prediction of thermodynamic derivative properties of natural condensate gases at high pressure by Monte Carlo simulation, *Fluid Phase Equilibra*, **220**, 211-223
- [3] **Mehrdad Khanpour, Parsafar, G.A. and Najafi, B.**, 2007. Calculation of thermodynamic properties of simple fluids using a new derived pair correlation function, *Fluid Phase Equilibra*, **254**, 138-143
- [4] **Chen, G. and Sun C.**, 2001. Application of Kihara potential model to real non-spherical fluids, *Chemical Engineering Science*, **56**, 7045-7051
- [5] **Berberan-Santos, M. N., Bodunov, E. N. and Pogliani, L.**, 2007. The van der Waals equation: analytical and approximate solutions, *Journal of Mathematical Chemistry*, **43**, 1437-1457
- [6] **Parsafar, G.A., Khanpour, M. and Mohammadi, A.A.**, 2006. Calculation of equilibrium and transport properties using modified hard-core potential models, *Chemical Physics*, **326**, 527-534
- [7] **Parsafar, G. A. and Shokouhi, M.**, 2006. Modification of a new potential model used for calculation of the second virial coefficient and zero density transport properties, *Molecular Physics*, **104**, 3269-3280
- [8] **Nasrifar, K.**, 2010. Comparative study of eleven equations of state in predicting the thermodynamic properties of hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 3802-3811
- [9] **Sonntag, R. E., and Van Wylen, G.J.**, 1968. Fundamentals of statistical thermodynamics, John Wiley & Sons, Inc., New York. London. Sydney
- [10] **Firat, C.**, 2007. Gazların termodinamik davranışlarında kuantum ölçek etkileri, *Doktora Tezi*, İTÜ, İstanbul Türkiye
- [11] **Karaoğlu, B.**, 2009. İstatistik Mekaniğe Giriş, Seçkin Yayınevi, Ankara.
- [12] **Carey, V. P.**, 1999. Statistical Thermodynamics and Microscale Thermophysics, Cambridge University Press, New York.
- [13] **Fay, J. A.**, 1965. Molecular Thermodynamics, Addison-Wisley Publishing Company, MIT, MA.
- [14] **Laurendeau, N., M.**, 2005. Statistical Thermodynamics Fundamentals and Applications, Cambridge University Press, New York.

- [15] **Weisend II, J. G.**, 1998. Handbook of Cryogenic Engineering, Taylor & Francis, PA.

EKLER

EK A : Matematik Altyapı

EK B : Kuantum Mekanik Altyapı

EK C : Gazların Termodinamik Özellik Grafikleri ve Hata Payları

EK A Matematik Altyapı

Bu bölümde tez çalışmasında kullanılan matematiksel fonksiyonların ve özdeşliklerin ayrıntılarına yer verilmiştir.

Faktöriyel içeren logaritmalı ifadelerde Stirling formülü olarak bilinen özdeşlik

$$\ln(N!) \approx N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln 2\pi N \quad (\text{A.1})$$

olarak yazılabilir. Burada N in büyük değerleri için 3. terim de ihmal edileterek özdeşlik daha özlü olan

$$\ln(N!) \approx N \ln N - N \quad (\text{A.2})$$

halini alır.

Bir tür seri açılımı olan polilogaritma fonksiyonu

$$Li_n(x) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k^n} \quad (\text{A.3})$$

şeklinde tanımlanır. Polilogaritma fonksiyonun türevleri ile iki özelliği aşağıdaki gibidir:

$$\frac{d}{dx} Li_n(x) = \frac{Li_{n-1}(x)}{x} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{d}{dx} Li_n(e^x) = Li_{n-1}(e^x) \quad (\text{A.5})$$

Gamma fonksiyonu olarak bilinen ifade aşağıdaki gibi tanımlanır

$$\Gamma(n) = \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt \quad (\text{A.6})$$

Gamma fonksiyonunun tamsayılar kümesinde

$$\Gamma(n) = (n-1)! \quad n \in \mathbb{Z} \quad (\text{A.7})$$

reel sayılar kümesinde ise

$$n\Gamma(n) = \Gamma(n+1) \quad n \in \mathbb{R} \quad (\text{A.8})$$

özelliği bulunmaktadır.

Sonsuz toplamların hesaplanması için kullanılan yaklaşımlardan biri Abel-Plana formülü olarak bilinen

$$\sum_{k=1}^{\infty} f(k) = \int_0^{\infty} f(k) - \frac{f(0)}{2} + i \int_0^{\infty} \frac{f(ix) - f(-ix)}{e^{2\pi ix} - 1} dx \quad (\text{A.9})$$

ifadesidir. Burada daha kaba bir yaklaşımla ifade

$$\sum_{k=1}^{\infty} f(k) \approx \int_0^{\infty} f(k) - \frac{f(0)}{2} \quad (\text{A.10})$$

şeklinde kısaltılabilir.

Termodinamik özelliklerin türetilmesi sırasında karşılaşılan

$$\sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 - e^{\left(\Lambda - (\alpha_x i)^2 - (\alpha_y i)^2 - (\alpha_z i)^2 \right)} \right) \quad (\text{A.11})$$

ifadesini türetmek amacıyla

$$x < 1 \text{ için } \ln(1-x) = - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{x^k}{k} \quad (\text{A.12})$$

özdeşliğinden ve (A.10) daki yaklaşımdan hareketle

$$\sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 - e^{\left(\Lambda - (\alpha_x i)^2 \right)} \right) = \int_0^{\infty} \ln \left(1 - e^{\left(\Lambda - (\alpha_x i)^2 \right)} \right) - \frac{\ln(1-e^{\Lambda})}{2} \quad (\text{A.13})$$

ifadesi elde edilir.(A.12) nin yardımıyla ifade

$$\sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 - e^{(\Lambda - (\alpha_i)^2)} \right) = - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{k\Lambda}}{k} \int_0^{\infty} e^{(-k(\alpha_i)^2)} di + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{k\Lambda}}{k} \quad (\text{A.14})$$

halini alır. (A.3) teki polilogaritma tanımını kullanılarak ilgili sonsuz seri

$$\sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 - e^{(\Lambda - (\alpha_i)^2)} \right) = - \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha_x} Li_{3/2} (e^\Lambda) + \frac{1}{2} Li_1 (e^\Lambda) \quad (\text{A.15})$$

olarak yazılabilir.

Genel formda ise

$$\sum_{i=1}^{\infty} \ln \left(1 - e^{\left(\frac{\Lambda - (\alpha_x)^2 - (\alpha_y)^2 - (\alpha_z)^2 - \dots}{n \text{ terim}} \right)} \right) = - \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{2^n \alpha_x \alpha_y \alpha_z \dots} Li_{\frac{n}{2}+1} (e^\Lambda) + \frac{\pi^{\frac{n-1}{2}}}{2^n} Li_{\frac{n+1}{2}} (e^\Lambda) \quad (\text{A.16})$$

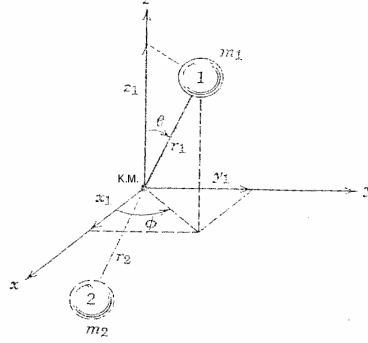
L-J potansiyeli yaklaşımını türetiminde integral çözümünde kullanılan Kummer hipergeometrik fonksiyonu ise

$${}_1F^1(a, b, x) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)\Gamma(a)} \int_0^1 t^{a-1} (1-t)^{b-a-1} e^{xt} dt \quad (\text{A.17})$$

şeklinde tanımlanır.

EK B Kuantum Mekanik Altyapı

Bu bölümde çift atomlu gazların iç enerji modlarını oluşturan dönme ve titreşim enerji ifadeleri Schrödinger dalga denklemi yardımıyla türetilacaktır.



Şekil B.1 : Çift atomlu molekül için rijit rotor modeli

Şekil B.1 de m_1 ve m_2 kütleli iki atomun kütle merkezi orijin olmak üzere konum vektörlerinin kartezyen koordinatlardan küresel koordinatlara geçişi $0 \leq \theta \leq \pi$ ve $0 \leq \phi \leq 2\pi$ olmak üzere

$$\begin{aligned}
 x_1 &= r_1 \sin \theta \cos \phi \\
 y_1 &= r_1 \sin \theta \sin \phi \\
 z_1 &= r_1 \cos \theta \\
 x_2 &= r_2 \sin(\pi - \theta) \cos(\pi + \phi) = -r_2 \sin \theta \cos \phi \\
 y_2 &= r_2 \sin(\pi - \theta) \sin(\pi + \phi) = -r_2 \sin \theta \sin \phi \\
 z_2 &= r_2 \cos(\pi - \theta) = -r_2 \cos \theta
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

şekindedir. m_1 kütleli parçacığın kinetik enerjisi

$$KE_{m_1} = \frac{1}{2} m_1 \left[\left(\frac{\partial x_1}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial y_1}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial z_1}{\partial t} \right)^2 \right] \tag{B.2}$$

olarak tanımlandıktan sonra (A.18) deki özdeşlikler

$$KE_{m_1} = \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \left[\left(\frac{\partial \sin \theta \cos \phi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \sin \theta \sin \phi}{\partial t} \right)^2 + \left(\frac{\partial \cos \theta}{\partial t} \right)^2 \right] \tag{B.3}$$

yukarıdaki gibi yerlerine yerleştirildiğinde

$$KE_{m_1} = \frac{1}{2} m_1 r_1^2 \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 \right] \quad (\text{B.4})$$

ifadesi elde edilir. Benzer şekilde. m_2 kütleli parçacığın kinetik enerjisi

$$KE_{m_2} = \frac{1}{2} m_2 r_2^2 \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 \right] \quad (\text{B.5})$$

şeklini alıp toplam kinetik enerji

$$KE_{m_1+m_2} = \frac{m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2}{2} \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 \right] \quad (\text{B.6})$$

şeklinde yazılır. Burada rijit molekülün kütle atalet momenti

$$I_\varepsilon = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 \quad (\text{B.7})$$

olmak üzere toplam kinetik enerji

$$KE_{m_1+m_2} = \frac{I_\varepsilon}{2} \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial t} \right)^2 + \sin^2 \theta \left(\frac{\partial \phi}{\partial t} \right)^2 \right] \quad (\text{B.8})$$

şeklinde yazılabilir. Atomlar arası denge mesafesi olarak tanımlanan

$$r_\varepsilon = r_1 + r_2 \quad (\text{B.9})$$

ile atomların kütle merkezine göre momentleri denge denklemi olan

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \quad (\text{B.10})$$

ifadesinden hareketle denklem (A.24) ün de yardımıyla molekülün indirgenmiş kütlesi

$$m_r = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{B.11})$$

olarak belirlenir.

Denklem (2.54) te verilen Schrödinger dalga denkleminde hareketle dönme enerji modlarını bulmak amacıyla ∇^2 Laplasyen operatörünün küresel koordinatlardaki

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (\text{B.12})$$

ifadesinde r nin sabit olması sebebiyle ifade aşağıdaki gibi kısalır:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (\text{B.13})$$

Burada titreşimden kaynaklanan potansiyelin ihmal edilerek (A.30) daki laplasyen operatörü (2.54) teki schrödinger dalga denkleminde yerleştirildiğinde

$$\frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi_r}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2 m_r}{h^2} \epsilon_{dön} \psi_r = 0 \quad (\text{B.14})$$

şeklindeki kısmi diferansiyel denklemi çözmek amacıyla

$$\psi_r = f(\theta) g(\phi) \quad (\text{B.15})$$

şeklinde değişkenlerine ayırma yöntemi kullanılarak

$$\frac{\partial \psi_r}{\partial \theta} = g \frac{df}{d\theta} \quad \frac{\partial^2 \psi_r}{\partial \phi^2} = f \frac{d^2 g}{d\phi^2} \quad (\text{B.16})$$

kısmi türevler adi türev haline getirilip denklem (A.31) de yerlerine konularak

$$\frac{\sin \theta}{f} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{df}{d\theta} \right) + \frac{8\pi^2 I_\epsilon}{h^2} \epsilon_{dön} \sin^2 \theta = -\frac{1}{g} \frac{d^2 g}{d\phi^2} = \lambda^2 \quad (\text{B.17})$$

denklem sistemi elde edilir. Denklem sol tarafını çözmek amacıyla $x = \cos \theta$ dönüşümü yapılarak denklem (B.17)

$$(1-x^2) \frac{d^2 f}{dx^2} - 2x \frac{df}{dx} + \left(\frac{8\pi^2 I_\epsilon}{h^2} \epsilon_{dön} - \frac{\lambda^2}{1-x^2} \right) f = 0 \quad (\text{B.18})$$

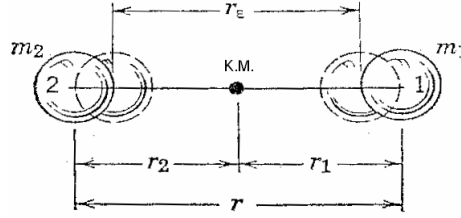
şeklini alır. Bu noktada birleşik Legendre diferansiyel denklemi olarak tanımlanan

$$(1-z^2)\frac{d^2y}{dz^2}-2z\frac{dy}{dz}+\left(j(j+1)-\frac{m^2}{1-z^2}\right)y=0 \quad (\text{B.19})$$

denklemleri ile (B.18) daki denklem arasında analogi kurulurak dönme enerji özdeğerinin

$$\varepsilon_{\text{dön}} = \frac{h^2}{8\pi^2 I_\varepsilon} j(j+1) \quad j=0,1,2,\dots \quad (\text{B.20})$$

olarak elde edilmiş olur. Burada kuantum mekaniğin temel söylemlerinden biri olan enerji özdeğerinin kesikli olduğu da matematiksel olarak ispatlanmış olur.



Şekil B.2 : Çift atomlu molekül için harmonik salıncı modeli

Titreşim enerji özdeğerini belirlemek amacıyla şekil B.2 de belirtilen çift atomlu bir molekülün aralarında bir yay olduğu varsayımıyla kuvvet denge denklemi

$$m_r \frac{d^2x}{dt^2} + Kx = 0 \quad (\text{B.21})$$

şeklinde yazılır. Burada K yay sabiti, x ise $r - r_e$ olarak tanımlanmıştır. (B.21) diferansiyel denkleminin

$$x = C \sin\left(\sqrt{\frac{K}{m_r}}t + \delta\right) \quad (\text{B.22})$$

olan çözümünden hareketle yay sabiti,

$$K = 4\pi^2 v_\varepsilon^2 m_r \quad (\text{B.23})$$

olarak belirlenir. Burada v_ε salıncının frekansıdır.

Yayın potansiyelini veren

$$V(x) = \frac{1}{2} Kx^2 = 2\pi^2 v_\epsilon^2 m_r \quad (\text{B.24})$$

ifadesi (2.54) teki Schrödinger denklemine yazılıp

$$z = \sqrt{\frac{4\pi^2 v_\epsilon m_r}{h}} x \quad (\text{B.25})$$
$$\alpha = \frac{2\varepsilon_{it}}{h v_\epsilon}$$

dönüşümleri yapıldığında Schrödinger denklemi

$$\frac{d^2 \psi_v}{dz^2} + (\alpha - z^2) \psi_v = 0 \quad (\text{B.26})$$

şeklinde kısılır. Bu diferansiyel denklemi Hermite diferansiyel denklemi olan

$$\frac{d^2 y}{dx^2} - 2x \frac{dy}{dx} + 2\nu y = 0 \quad (\text{B.27})$$

denklem ile benzeşim kurmak amacıyla

$$\psi_v = e^{-z^2/2} w \quad (\text{B.28})$$

dönüştürmesi yaparak denklem (B.27) ye yerleştirildiğinde

$$\frac{d^2 w}{dz^2} - 2z \frac{dw}{dz} + (\alpha - 1) w = 0 \quad (\text{B.29})$$

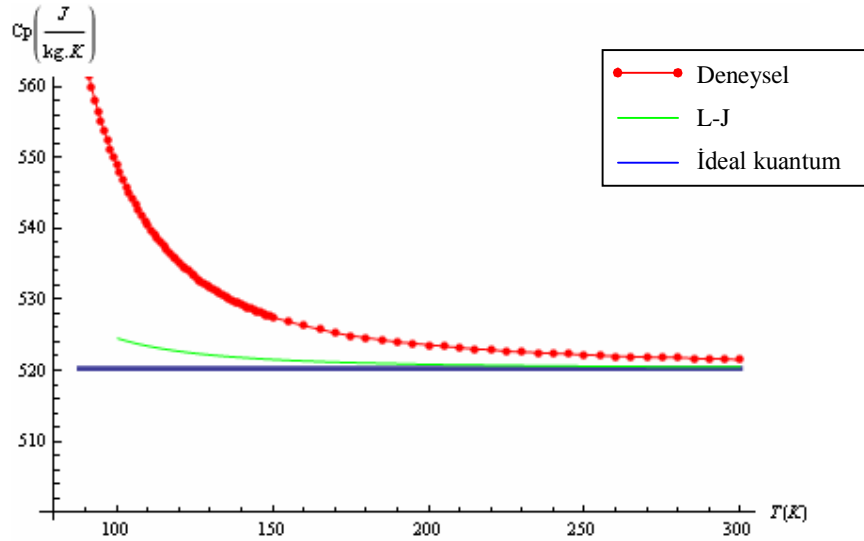
halini alır. Buradan titreşim enerji özdeğeri

$$\varepsilon_{it} = h v_\epsilon \left(\nu + \frac{1}{2} \right) = h c \omega_\epsilon \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad \nu = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{B.30})$$

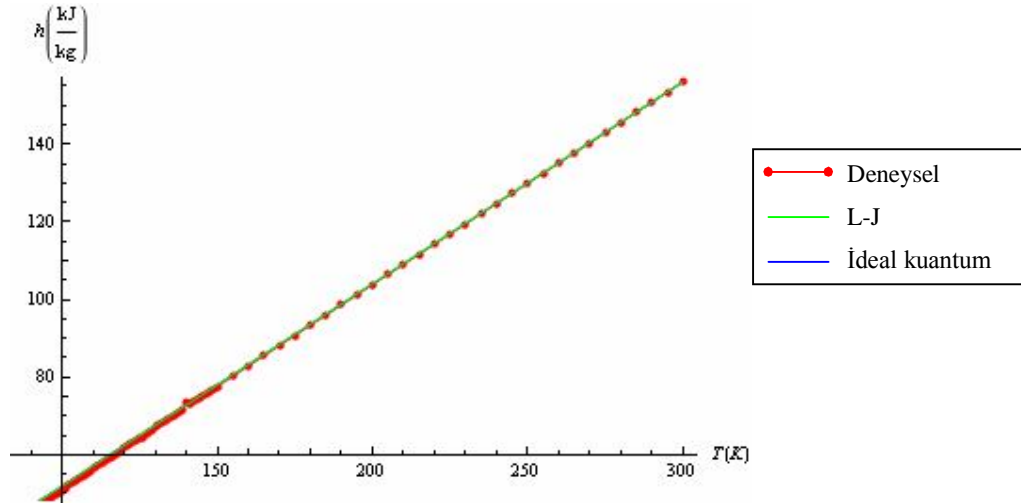
olarak belirlenir.

EK C Gazların Termodinamik Özellik Grafikleri ve Hata Payları

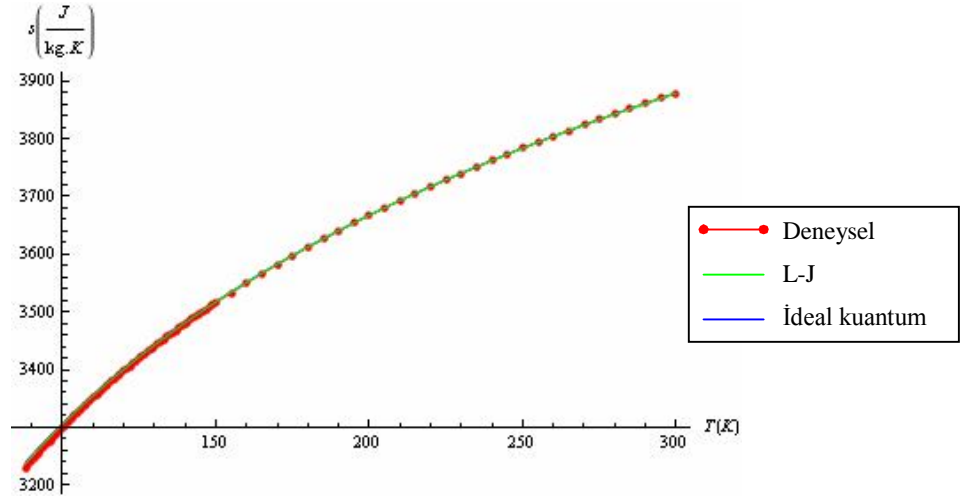
Sırasıyla Argon, Helyum, Azot, Oksijen ve para Hidrojen gazlarının özgül ısı, entalpi ve entropi değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak 1 bar ve 5 bar için ayrı ayrı elde edilen grafikleri ile tüm termodinamik özellikler için kullanılan ideal kuantum, katı küre ve L-J potansiyel yaklaşımları için hesaplanan hata paylarını belirten çizilemeler aşağıdaki gibidir.



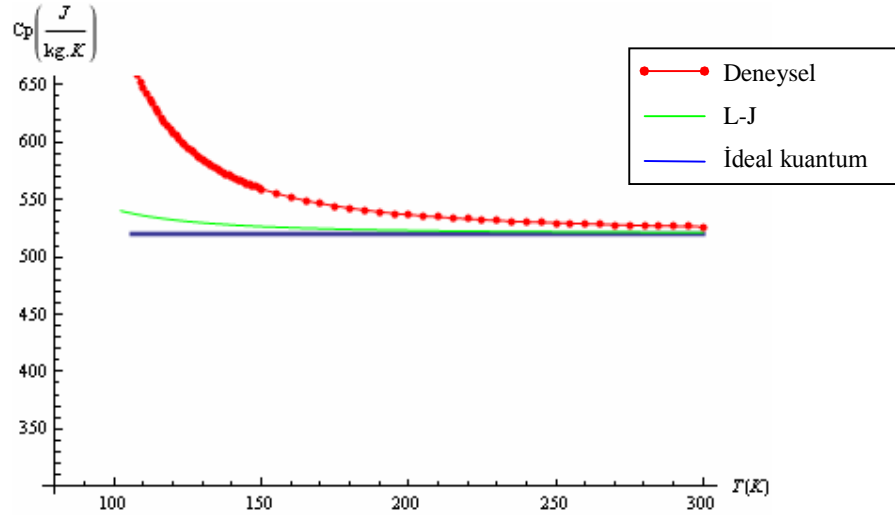
Şekil C.1 : 1 bar basınçta Ar gazına ait $c_p - T$ grafiği.



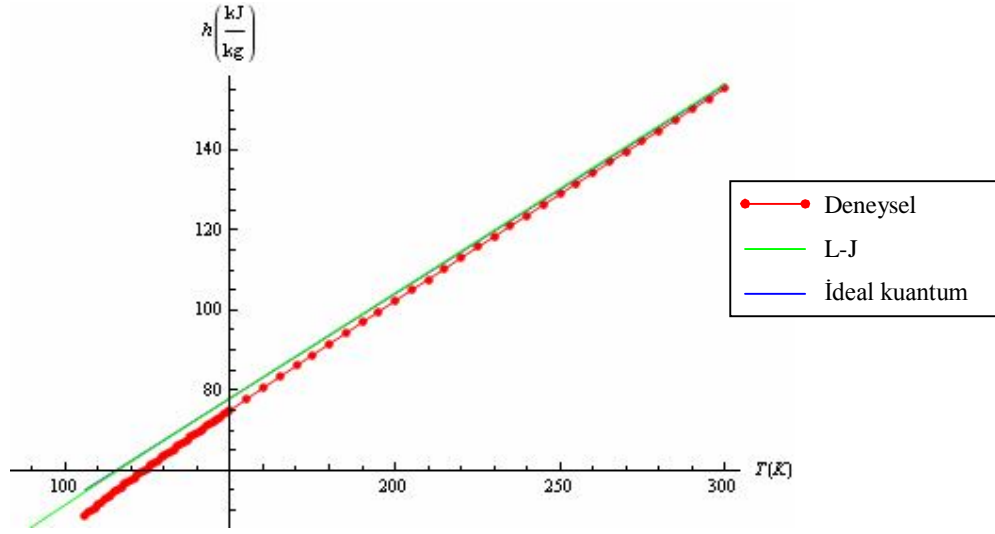
Şekil C.2 : 1 bar basınçta Ar gazına ait $h - T$ grafiği.



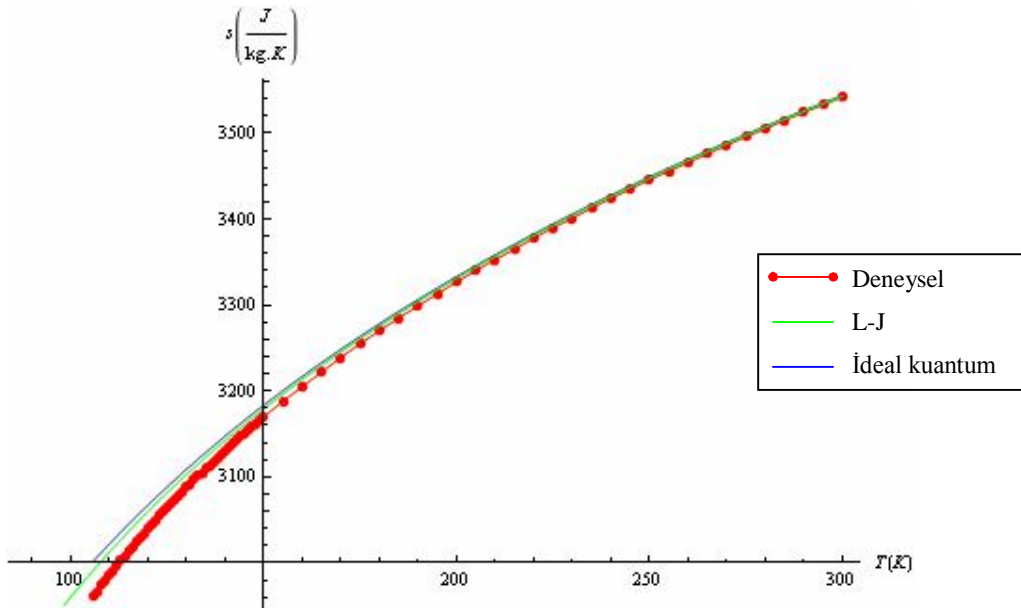
Şekil C.3 : 1 bar basınçta Ar gazına ait $s - T$ grafiği.



Şekil C.4 : 5 bar basınçta Ar gazına ait $c_p - T$ grafiği.



Şekil C.5 : 5 bar basınçta Ar gazına ait $h - T$ grafiği.



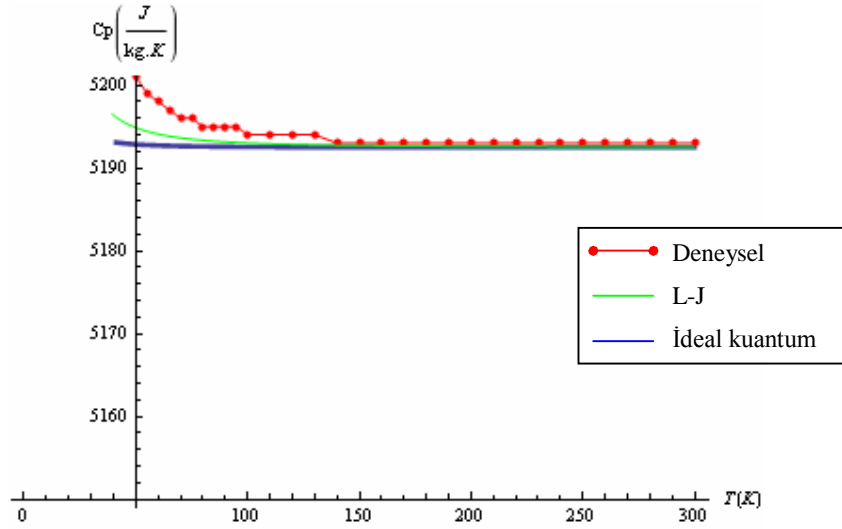
Şekil C.6 : 5 bar basınçta Ar gazına ait $s - T$ grafiği.

Çizelge C.1 : 1 bar basınçta Argon gazı için yaklaşımların hata payları [%].

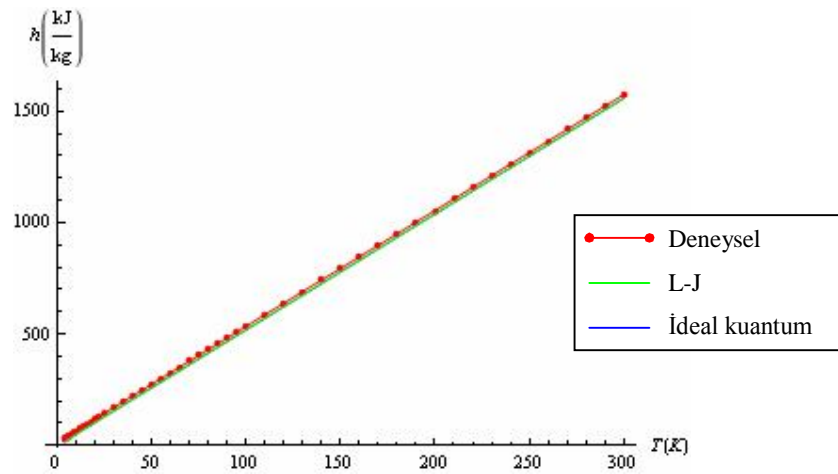
Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,003	0,0073	0,003	0,0137	0,0343	0,066	0,237	0,19	0,237
250	0,0007	0,006	0,00075	0,05	0,097	0,146	0,371	0,298	0,371
200	0,025	0,014	0,025	0,146	0,184	0,267	0,637	0,51	0,637
150	0,064	0,04	0,064	0,566	0,56	0,727	1,372	1,1	1,372
120	0,122	0,078	0,122	1,218	1,125	1,224	2,791	2,278	2,791
88	0,396	0,287	0,396	3,652	3,232	3,935	8,3	7	8,3

Çizelge C.2 : 5 bar basınçta Argon gazı için yaklaşımların hata payları [%].

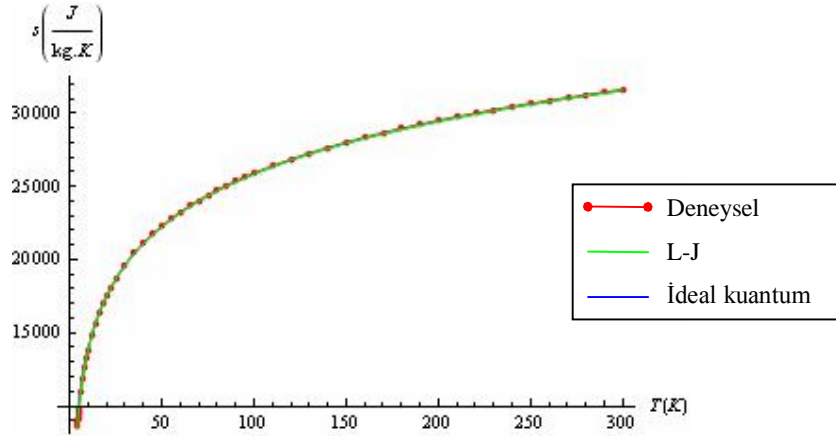
Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,055	0,031	0,055	0,5	0,74	0,9	1,166	0,931	1,166
250	0,089	0,053	0,089	0,9	1,14	1,39	1,782	1,42	1,782
200	0,18	0,11	0,18	1,71	1,9	2,32	3,1	2,47	3,1
150	0,42	0,28	0,42	4,05	4,02	4,88	7	5,7	7
120	0,89	0,64	0,89	8,33	7,83	9,42	14,5	12,25	14,5
106	1,4	1	1,4	13,17	12,16	14,45	22,5	19,52	22,5



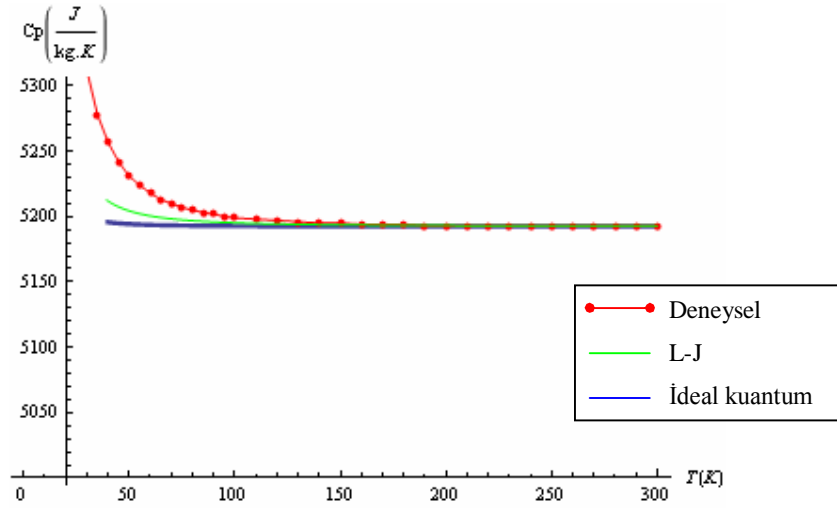
Şekil C.7 : 1 bar basınçta He gazına ait $c_p - T$ grafiği.



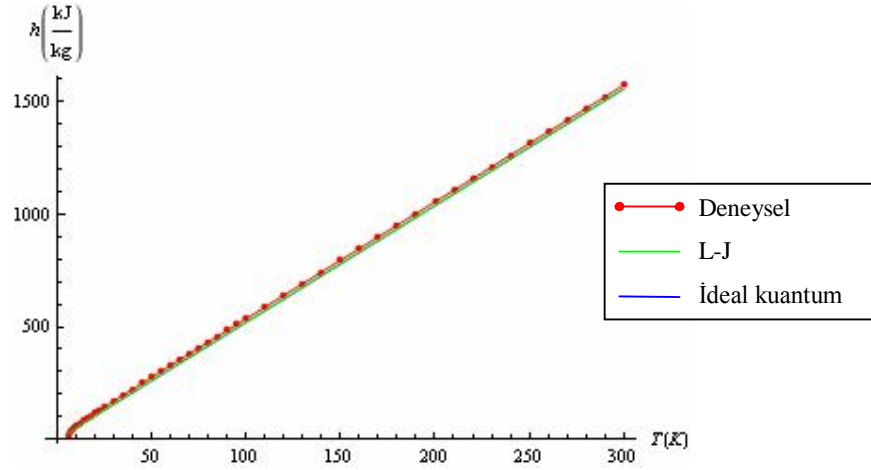
Şekil C.8 : 1 bar basınçta He gazına ait $h - T$ grafiği.



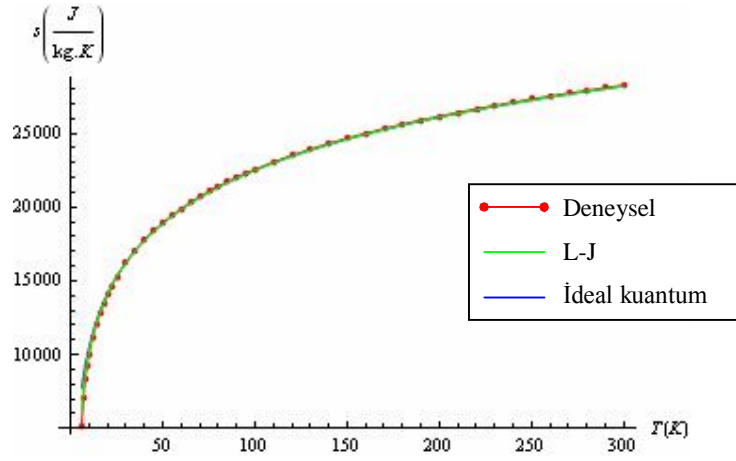
Şekil C.9 : 1 bar basınçta He gazına ait $s - T$ grafiği.



Şekil C.10 : 5 bar basınçta He gazına ait $c_p - T$ grafiği.



Şekil C.11 : 5 bar basınçta He gazına ait $h - T$ grafiği.



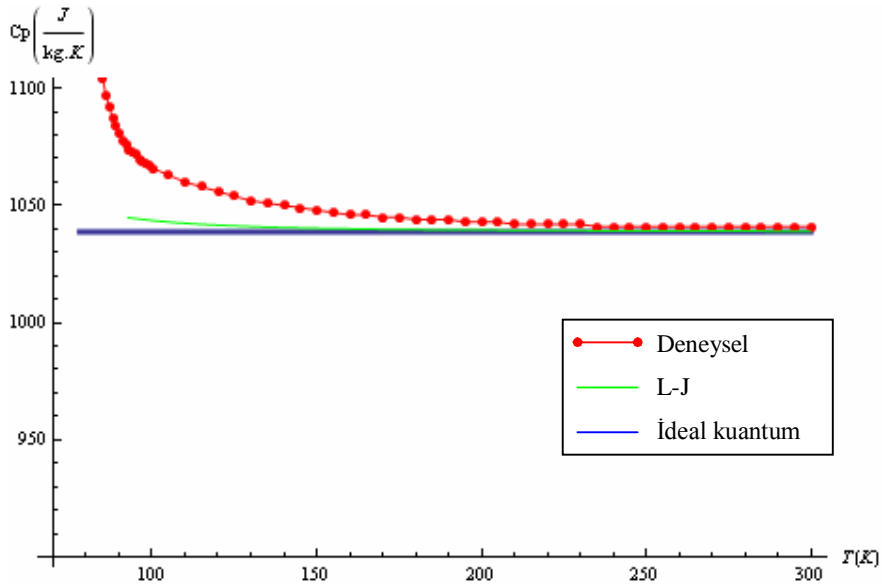
Şekil C.12 : 5 bar basınçta He gazına ait $s - T$ grafiği.

Çizelge C.3 : 1 bar basınçta Helyum gazı için yaklaşımların hata payları [%].

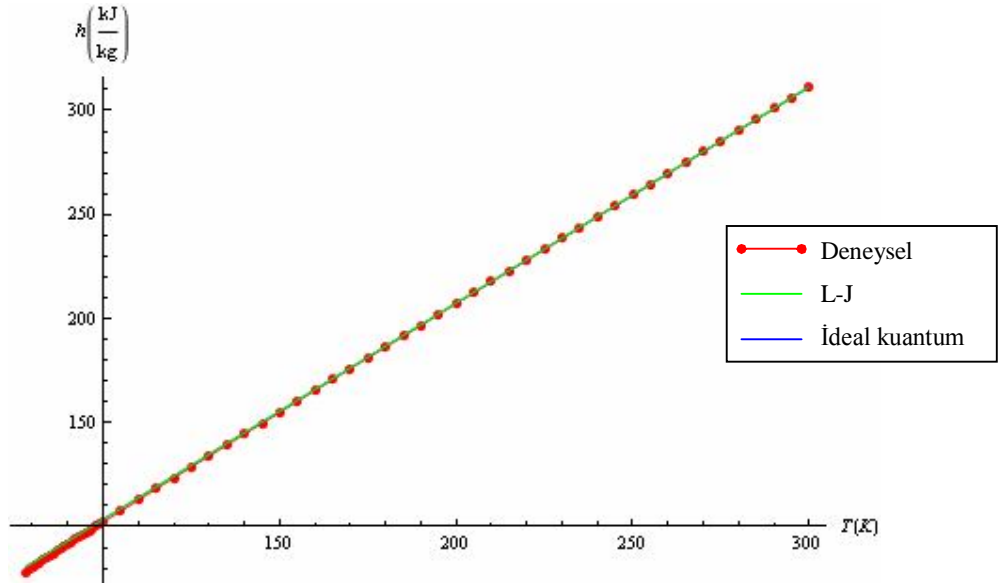
Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,203	0,203	0,203	1,032	1	1	0,01	0,009	0,01
250	0,199	0,199	0,199	1,208	1,168	1,168	0,0098	0,0084	0,01
200	0,236	0,236	0,236	1,471	1,421	1,421	0,0097	0,0075	0,01
150	0,226	0,227	0,226	1,979	1,915	1,913	0,0095	0,0055	0,01
100	0,265	0,267	0,265	2,927	2,833	2,827	0,028	0,018	0,029
75	0,257	0,259	0,256	3,844	3,752	3,713	0,065	0,048	0,067
50	0,261	0,268	0,26	5,596	5,432	5,4	0,156	0,118	0,164
25	0,257	0,3	0,252	10,375	10,138	9,987	0,657	0,479	0,698
10	0,264	0,256	0,325	20,963	21,174	19,946	3,914	1,901	4,304
4,3	8,629	2,898	9,452	30,841	42,178	27,653	36,8	4,57	38,95

Çizelge C.4 : 5 bar basınçta Helyum gazı için yaklaşımların hata payları [%].

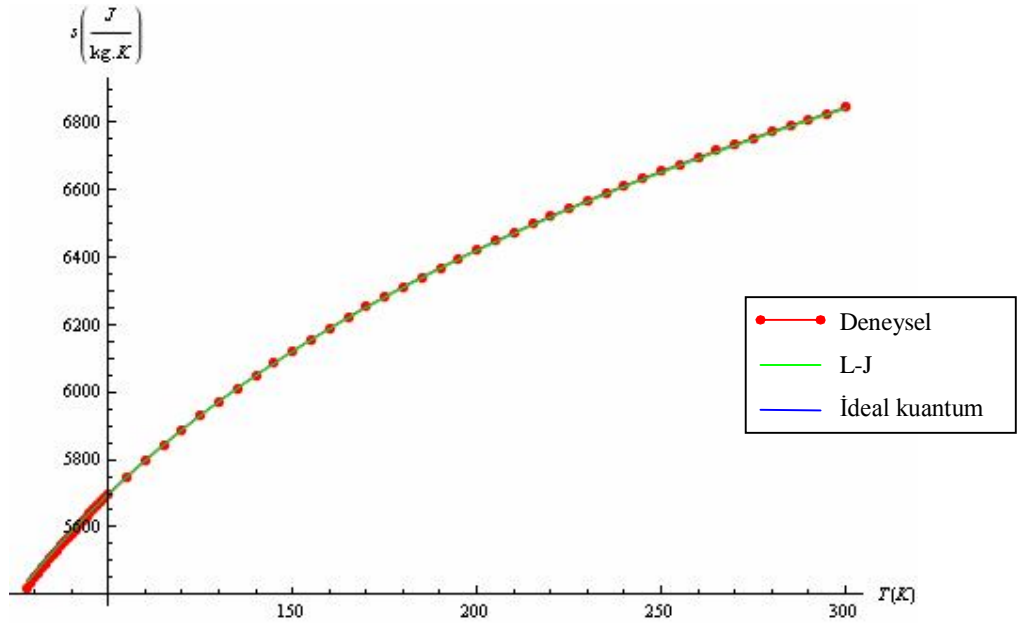
Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,237	0,237	0,237	1,096	0,927	0,928	0,0096	0,0048	0,0099
250	0,234	0,233	0,234	1,284	1,083	1,084	0,0094	0,0023	0,0099
200	0,239	0,239	0,239	1,658	1,411	1,408	0,0088	0,0022	0,0099
150	0,268	0,27	0,268	2,128	1,805	1,796	0,046	0,026	0,048
100	0,273	0,28	0,273	3,129	2,664	2,634	0,119	0,073	0,125
75	0,311	0,326	0,31	4,065	3,47	3,41	0,266	0,183	0,278
50	0,272	0,315	0,268	5,785	4,969	4,807	0,7	0,509	0,736
25	0,037	0,221	0,065	9,725	8,533	7,769	3,07	2,2	3,27
10	4,889	1,298	5,316	12,407	13,573	6,694	20	11,92	21,74
6	50,89	20,44	54	38,013	9,502	57,73	43,9	11,67	48,28



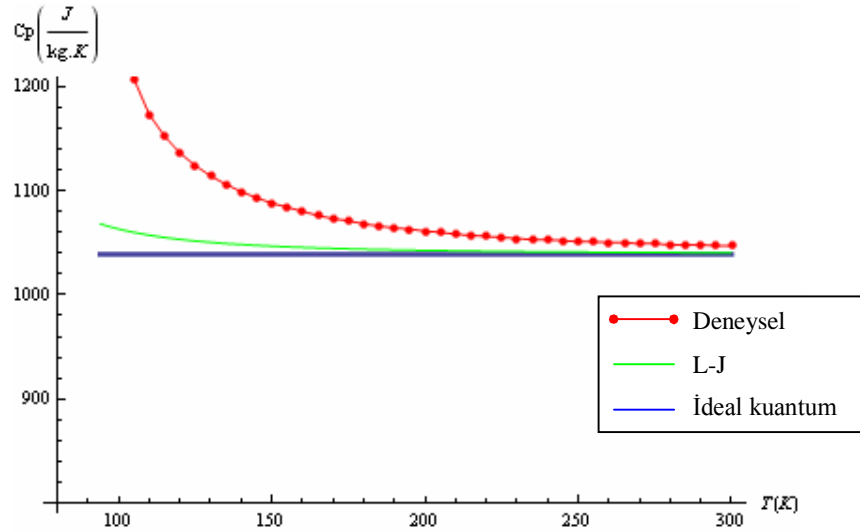
Şekil C.13 : 1 bar basınçta N_2 gazına ait $c_p - T$ grafiği.



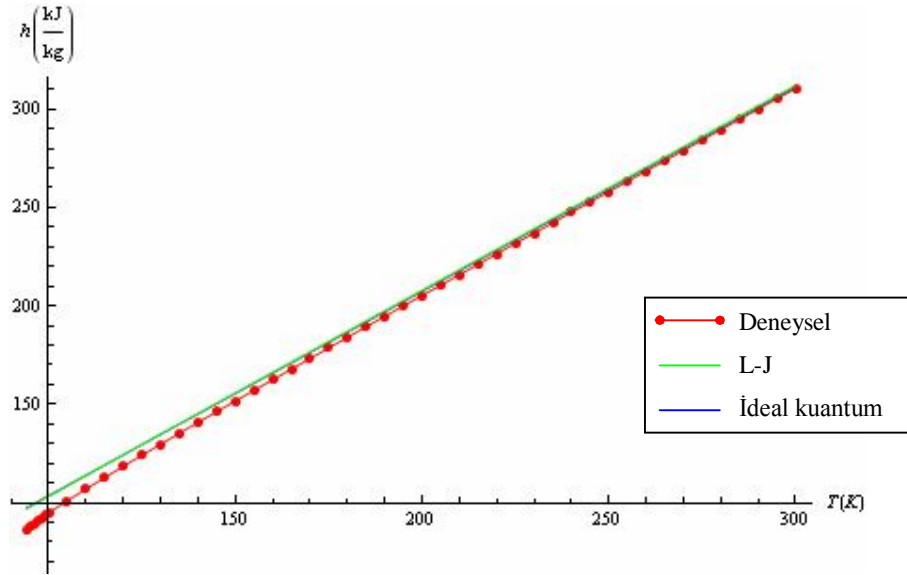
Şekil C.14 : 1 bar basınçta N_2 gazına ait $h - T$ grafiği.



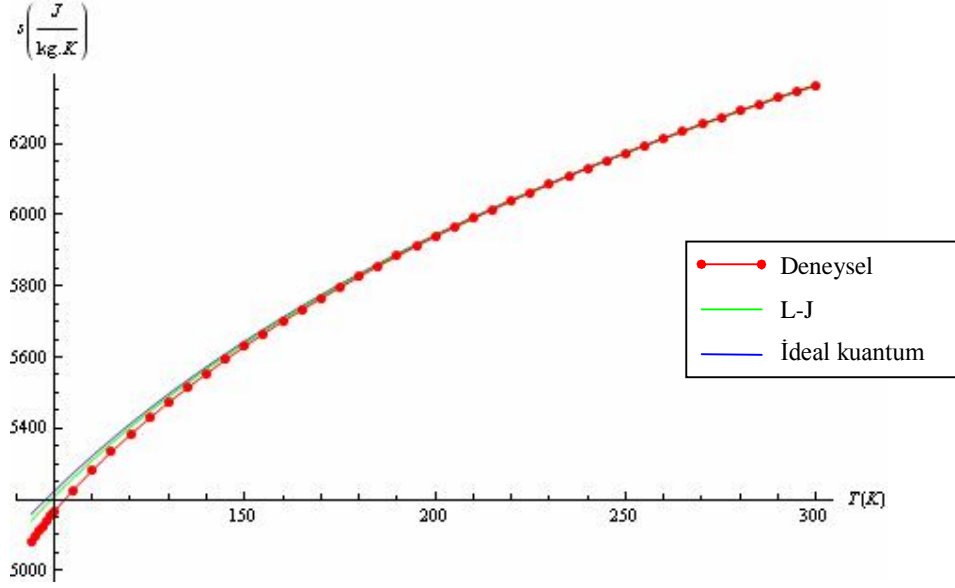
Şekil C.15 : 1 bar basınçta N_2 gazına ait $s - T$ grafiği.



Şekil C.16 : 5 bar basınçta N_2 gazına ait $c_p - T$ grafiği.



Şekil C.17 : 5 bar basınçta N_2 gazına ait $h - T$ grafiği.



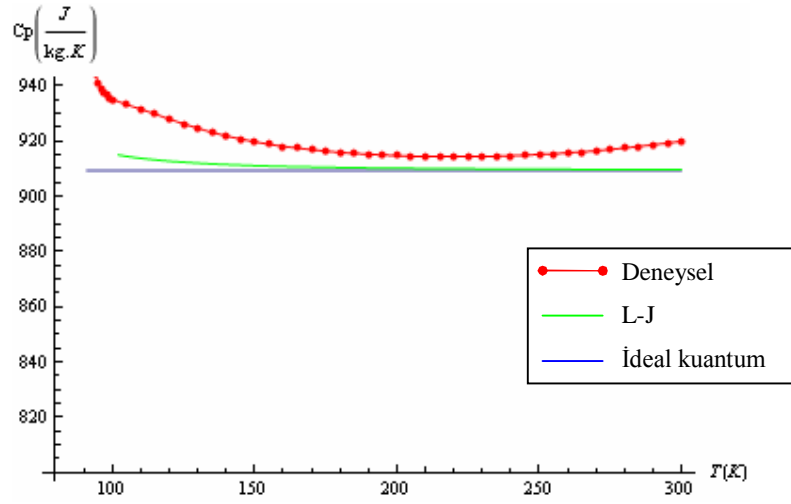
Şekil C.18 : 5 bar basınçta N₂ gazına ait $s - T$ grafiği.

Çizelge C.5 : 1 bar basınçta N₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%].

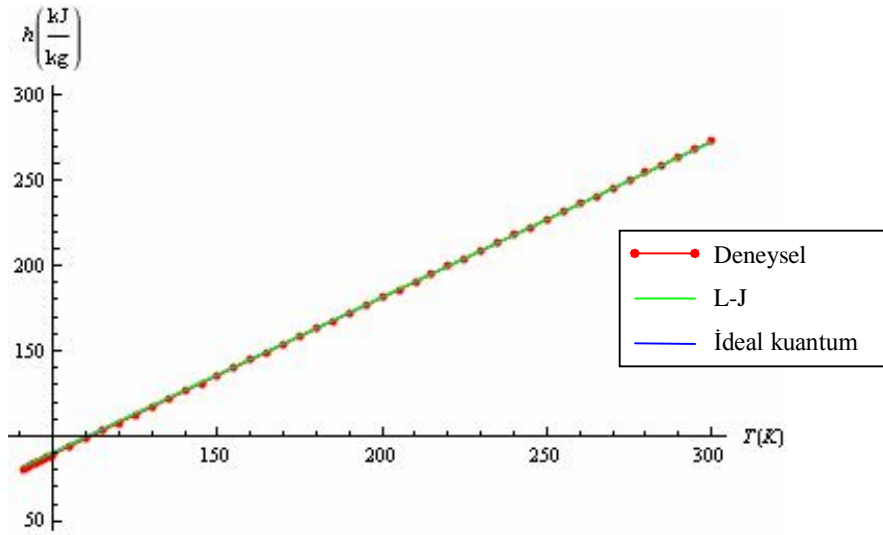
Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,0547	0,0581	0,0547	0,0228	0,02834	0,0502	0,219	0,191	0,219
250	0,047	0,052	0,047	0,0027	0,051	0,085	0,219	0,176	0,219
200	0,0298	0,038	0,0298	0,075	0,129	0,185	0,41	0,337	0,41
150	0,012	0,03	0,012	0,33	0,37	0,483	0,88	0,734	0,88
100	0,1	0,246	0,1	1,25	1,17	1,48	2,558	2,101	2,558
80	0,07	0,528	0,07	2,97	2,69	3,85	12,785	11,969	19,1

Çizelge C.6 : 5 bar basınçta N₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%].

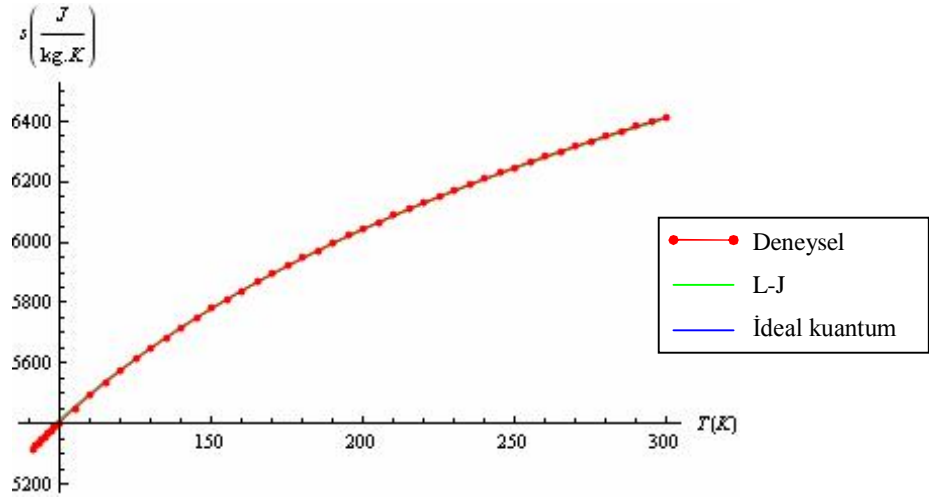
Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,006	0,023	0,006	0,266	0,523	0,633	0,791	0,65	0,791
250	0,02	0,007	0,02	0,5	0,774	0,942	1,168	0,955	1,168
200	0,07	0,02	0,07	1,05	1,323	1,605	2,1	1,739	2,1
150	0,26	0,159	0,26	2,515	2,707	3,27	4,529	3,802	4,529
100	1,112	0,812	1,112	9,27	8,832	10,468	18,59	16,68	18,59
80	0,76	1,24	0,76	12,52	11,86	13,84	32,9	31	32,9



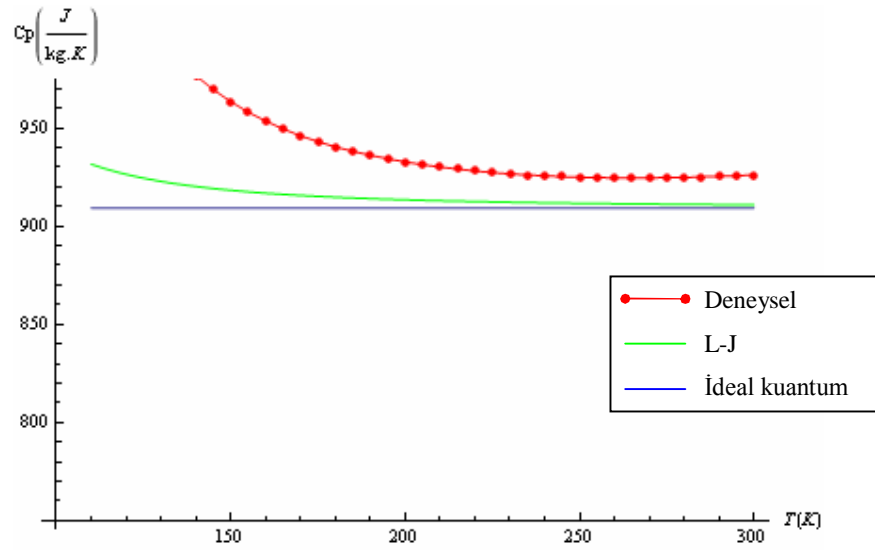
Şekil C.19 : 1 bar basınçta O_2 gazına ait $c_p - T$ grafiği.



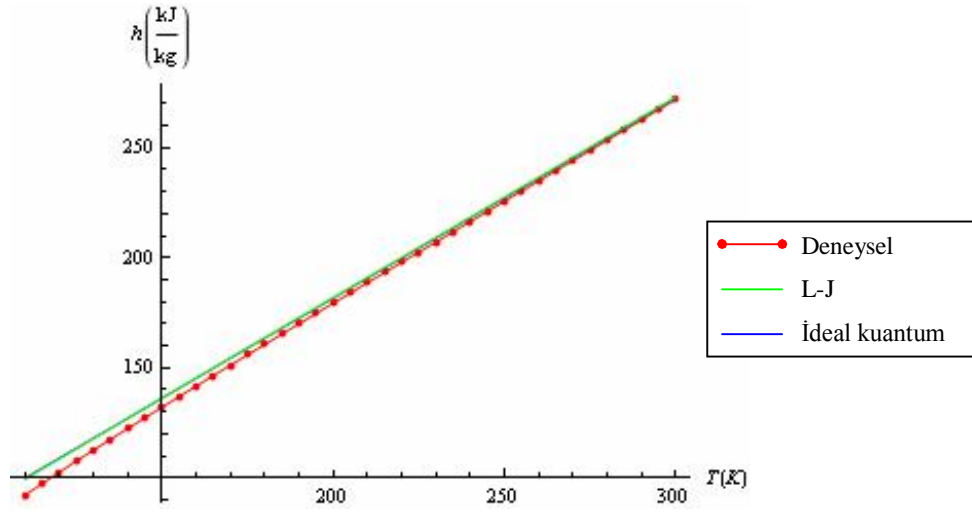
Şekil C.20 : 1 bar basınçta O_2 gazına ait $h - T$ grafiği.



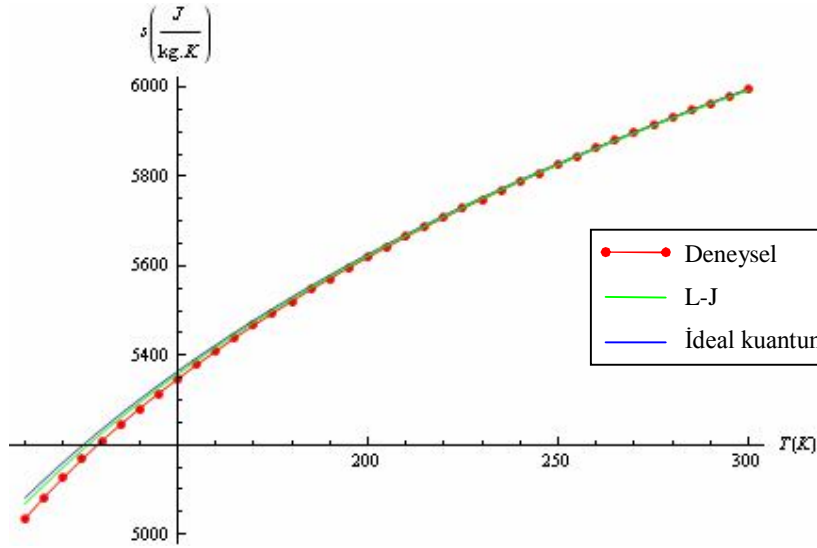
Şekil C.21 : 1 bar basınçta O₂ gazına ait $s - T$ grafiği.



Şekil C.22 : 5 bar basınçta O₂ gazına ait $c_p - T$ grafiği.



Şekil C.23 : 5 bar basınçta O₂ gazına ait $h - T$ grafiği.



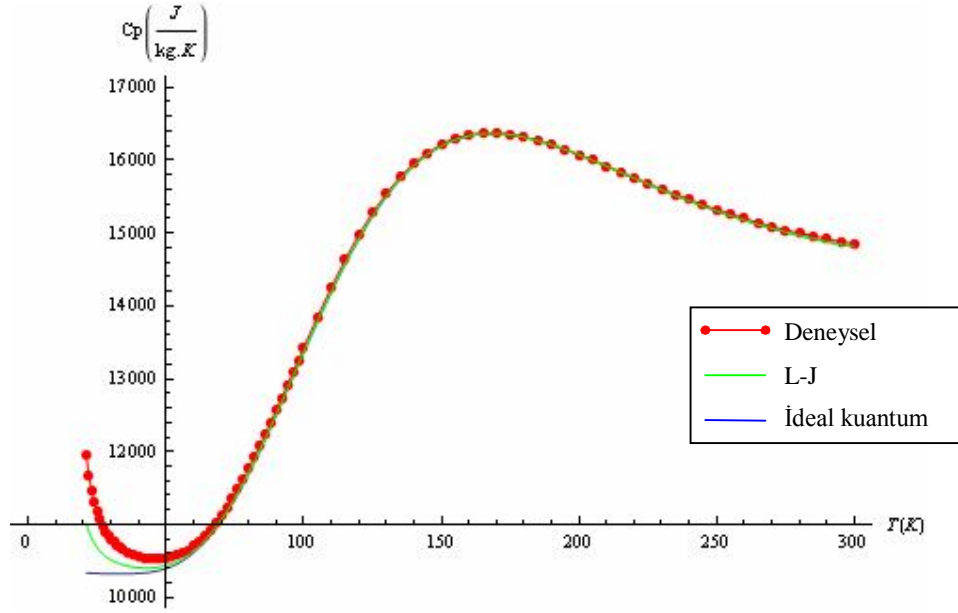
Şekil C.24 : 5 bar basınçta O₂ gazına ait $s - T$ grafiği.

Çizelge C.7 : 1 bar basınçta O₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%] .

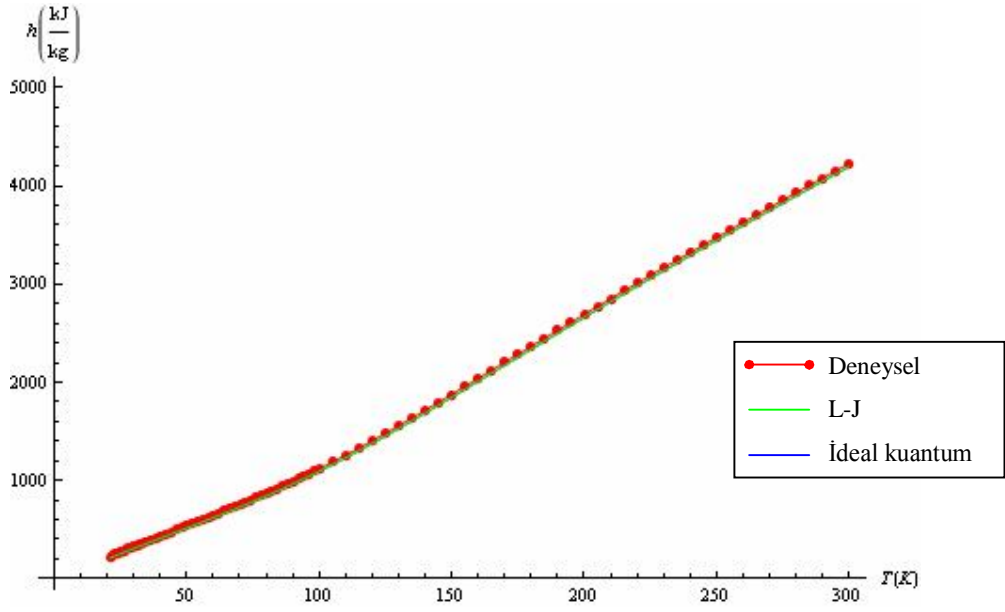
Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,055	0,059	0,055	0,146	0,186	0,08	1,15	1,12	1,16
250	0,037	0,043	0,037	0,0157	0,0555	0,095	0,637	0,585	0,64
200	0,02	0,03	0,02	0,15	0,182	0,25	0,594	0,503	0,596
150	0,02	0,0006	0,02	0,449	0,447	0,582	1,134	0,938	1,136
100	0,15	0,093	0,15	1,68	1,5	1,89	2,762	2,11	2,765
91	0,22	0,13	0,22	2,244	1,957	2,468	5,353	4,5	5,355

Çizelge C.8 : 5 bar basınçta O₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%].

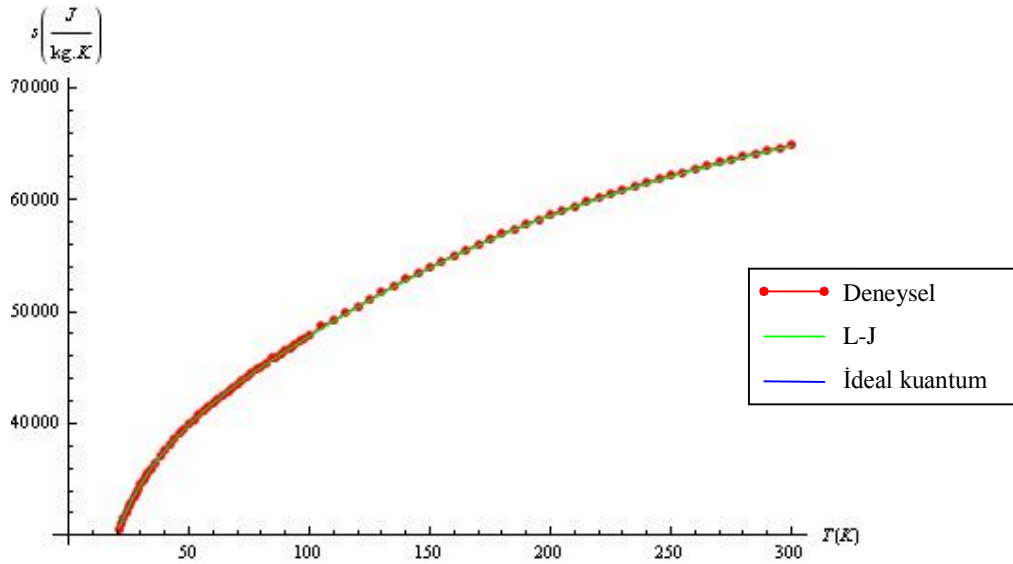
Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,011	0,03	0,011	0,22	0,421	0,552	1,817	1,651	1,818
250	0,026	0,004	0,026	0,591	0,791	0,991	1,69	1,43	1,69
200	0,118	0,064	0,118	1,266	1,43	1,77	2,512	2,064	2,512
150	0,319	0,205	0,319	3,11	3,1	3,79	5,619	4,684	5,619
110	0,914	0,646	0,914	8,39	7,76	9,37	15,18	13,1	15,18



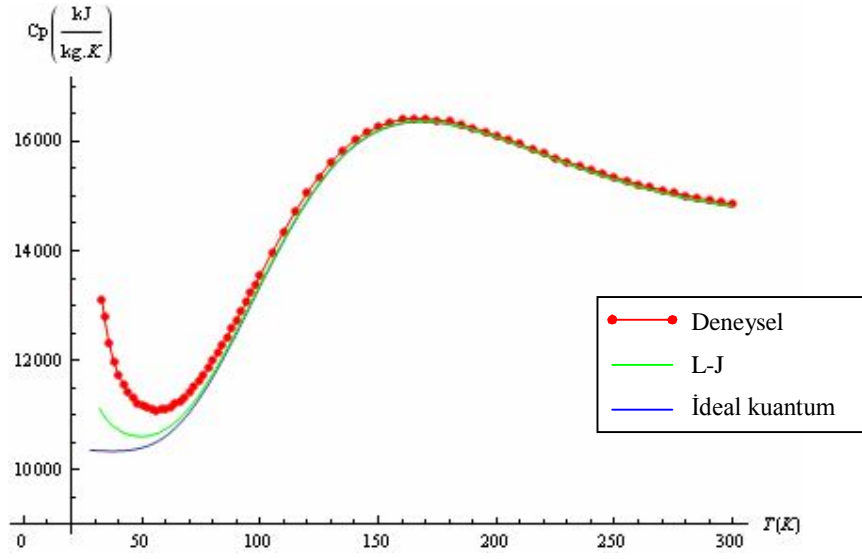
Şekil C.25 : 1 bar basınçta para-H₂ gazına ait $c_p - T$ grafiği.



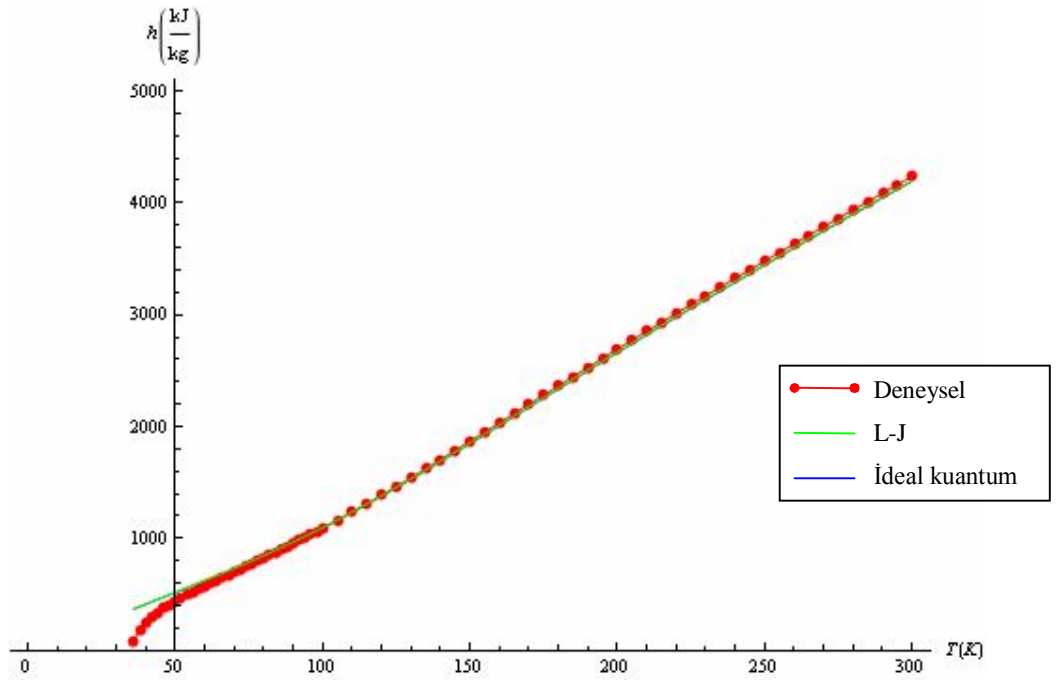
Şekil C.26 : 1 bar basınçta para- H_2 gazına ait $h - T$ grafiği.



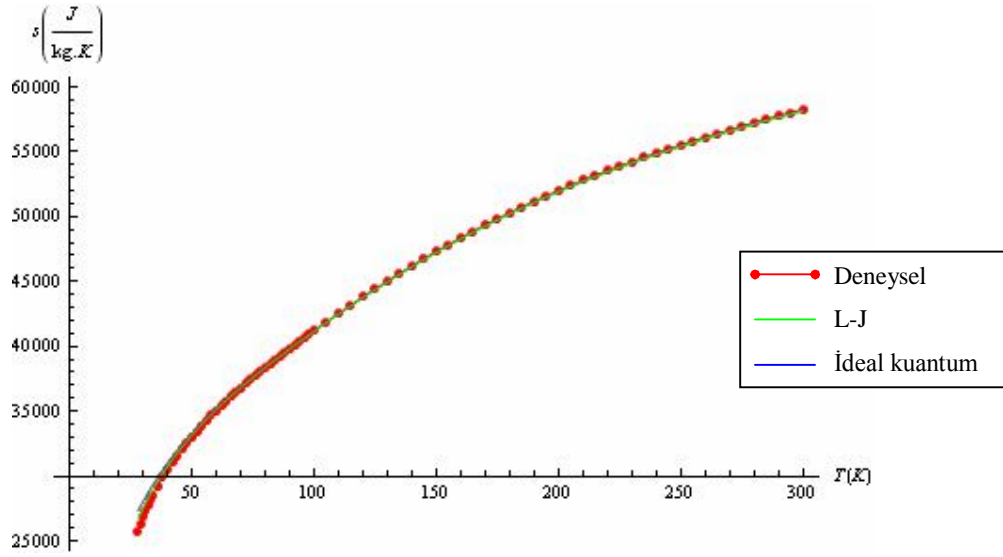
Şekil C.27 : 1 bar basınçta para- H_2 gazına ait $s - T$ grafiği.



Şekil C.28 : 5 bar basınçta para- H_2 gazına ait $c_p - T$ grafiği.



Şekil C.29 : 5 bar basınçta para- H_2 gazına ait $h - T$ grafiği.



Şekil C.30 : 5 bar basınçta para-H₂ gazına ait $s - T$ grafiği.

Çizelge C.9 : 1 bar basınçta para-H₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%].

Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,164	0,165	0,164	0,78	0,74	0,742	0,288	0,284	0,288
250	0,173	0,174	0,173	0,18	0,22	0,853	0,13	0,124	0,131
200	0,168	0,17	0,168	1,15	1,1	1,09	0,594	0,503	0,0074
150	0,188	0,192	0,188	1,58	1,51	1,495	0,178	0,16	0,179
100	0,15	0,162	0,149	2,427	2,33	2,28	0,54	0,486	0,543
50	0,044	0,117	0,042	4,3	4,26	3,989	1,362	0,971	1,382
36	0,14	0,035	0,152	5,2	5,38	4,684	2,776	1,774	2,821
21	1,43	0,4	1,45	4,58	6,72	3,75	13,5	7,83	13,66

Çizelge C.10 : 5 bar basınçta para-H₂ gazı için yaklaşımların hata payları [%].

Sıcaklık	S_{id}	S_{L-J}	S_{kk}	H_{id}	H_{L-J}	H_{kk}	Cp_{id}	Cp_{L-J}	Cp_{kk}
300	0,187	0,191	0,187	0,827	0,65	0,635	0,354	0,332	0,355
250	0,18	0,186	0,18	0,929	0,719	0,694	0,26	0,228	0,261
200	0,175	0,186	0,175	1,15	0,895	0,851	0,191	0,143	0,194
150	0,177	0,201	0,177	1,533	1,189	1,096	0,482	0,393	0,486
100	0,06	0,13	0,058	1,681	1,204	1,17	1,483	1,216	1,497
50	0,77	0,33	0,78	0,538	0,35	1,09	6,85	5	6,94
36	2,27	1,12	2,3	3,94	2,91	6,38	16	11,7	16,23
28	6,1	3,54	6,2	17,2	13	20,8	39,5	32,5	39,8

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Sevan Karabetoğlu

Dođum Yeri ve Tarihi: İstanbul 18.06.1982

Adres: Baysungur Sok. Erenler Ap. No:62/1 34375 Pangaltı ŐİŐLİ İST

Lisans Üniversite: Yıldız Teknik Üniversitesi Makine Müh. Bölümü