

58037

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

SUYUN $\gamma(= \frac{C_p}{C_v})$ ORANININ BASINÇ VE SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

Mehmet BİBER

Yönetici: Prof. Dr. Muhlis KOCA

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

Suyun sabit basınç ve sabit hacimdeki ısı kapasitelerinin oranı olan $\gamma (= C_p / C_v)$ değerlerinin 0-100 °C sıcaklık ve 1-500 atm basınç aralığında değişimi incelenmiştir.

Sudaki ses hızı verileri kullanılarak κ_T ve κ_S sıkışabilirlikleri hesaplanmıştır. +4 °C komşuluğunda γ 'nın sıcaklığa göre değişiminde minimumlar gözlenmiştir. 1 atm'deki minimum, +4 °C'de görülmektedir. Basınç arttıkça minimumlar alçak sıcaklıklara doğru kaymaktadır. Yaklaşık 100 atm'den daha büyük basınçlarda, pozitif sıcaklıklar bölgesinde bu minimumlar görülmemektedir.

Böylece suyun, özellikle sıcaklığa karşı göstermiş olduğu bir başka anormal davranışının varlığı doğrulanmıştır.

1-500 atm basınç aralığında, bütün basınçlarda γ değerlerinin +4 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda sıcaklıkla arttığı görülmektedir.

SUMMARY

The variation of the values of specific heat capacity ratios $\gamma (= C_p / C_v)$ of water has been investigated between 0-100 °C temperature and 1-500 atm pressure ranges.

Using the acoustic sound velocity data, κ_T and κ_S compressibilities have been calculated from which γ ratios were obtained. The variation of γ as a function of temperature show minima at a temperature of near +4 °C . At 1 atm, the minimum appears to be at +4 °C. As the pressure increases, the minima move towards the lower temperature range. At the pressure values that are greater than approximately 100 atm, these minima shift towards the negative temperature range. Thus, another anomalous behaviour of water, especially the ones that depend on temperature, have been demonstrated. It is shown that, in the 1-500 atm pressure range and above +4 °C, γ values increases as the temperature increases.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu alıŐma, Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinden sayın hocam Prof.Dr. Muhlis KOCA yöneticiliğinde yapılmıştır.

Bu alıŐma süresince yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen kıymetli hocam Prof.Dr. Muhlis KOCA'ya teŐekkürü bir borç bilirim. Ayrıca, zaman zaman yardım ve bilgilerinden yararlandığım Fizik Bölümünün değerli yöneticilerine, hocalarıma, arkadaşlarıma ve bölümümüzün bütün elamanlarına teŐekkürlerimi sunarım.

Mehmet BİBER



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
1. GİRİŞ	1
2. TEORİ	4
2.1. Termodinamiğin Birinci ve İkinci Kanunları	4
2.2. Maxwell Bağlılıları	5
2.3. TdS Denklemleri.....	7
2.4. Isı Kapasiteleri Arasındaki Bağlılılar.....	9
3. HESAPLAMALAR	13
3.1. Yoğunluk Hesaplamaları.....	13
3.2. Sudaki Ses Hızı Hesaplamaları.....	13
3.3. Adiyabatik Sıkışabilirlik (κ_S) Hesaplamaları.....	16
3.4. İzotermal Sıkışabilirlik (κ_T) Hesaplamaları.....	16
3.5. γ Oranının Hesabı	19
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	24
EK AÇIKLAMALAR	31
KAYNAKLAR	33

1. GİRİŞ

Bu çalışmada, suyun, sabit basınç ve sabit hacimdeki ısı kapasitelerinin oranı olan γ ($= C_p / C_v$) niceliğinin, 0-100 °C sıcaklık ve 1-500 atm basınç aralığında değişimi incelenmektedir.

γ niceliği, pratik amaçlar için sabit kabul edilebilirse de, incelikli hesaplamalarda, hem sıcaklıkla ve hem de basınçla önemli ölçüde değişmektedir. Termodinamik hesaplamalarda (sabit hacimdeki ve sabit entropideki değişimlerde) karşılaşılan γ niceliği, gözönüne alınan maddenin cinsine ve moleküllerinin uzaydaki dizilişine bağlıdır. γ değerlerini

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (1.1)$$

ile verilen tanım denkleminde hesaplamak, sabit hacimdeki C_v ısı kapasitelerinin ölçümündeki zorluklar nedeniyle pratik değildir. Bu nedenle, günümüzde, suyun (genel olarak sıvıların) hal denklemlerinin (P , V , T nicelikleri arasındaki matematik bağıntı) elde edilmesine yönelik çalışmalar da dahil, böyle hesaplamalar ses hızı verilerinden yararlanarak yapılmaktadır.

Bu çalışmada kullanılan verilerin büyük bir çoğunluğu suda ses hızı ölçümlerine dayalı verilerdir. Günümüze kadar suda ses hızına ait bir çok ölçüm yapılmıştır. Farklı sıcaklık aralıklarında yapılan bu ölçümlerin hata büyüklükleri de farklıdır (Sato, et al., 1991). Atmosfer basıncında ses hızına ait en güvenilir ölçülerden biri 1972 yılında yapılmıştır. Bu ölçülerin herbirindeki deneysel belirsizlik (mutlak hata) $\pm 0.015 \text{ ms}^{-1}$ 'dir (Del Grosso ve Mader, 1972).

Sudaki ses hızının farklı basınçlarda ve çeşitli sıcaklıklarda ölçümleri de yapılmıştır. 1970'lere kadar sıkıştırılmış su için, kaynama noktasının altındaki sıcaklıklarda ve 400 °C 'ye kadar olan sıcaklıklarda ses hızları ölçülmüştür. Bunlardan biri Wilson tarafından yapılan ve o güne kadar en hassas veriler olarak kabul edilen ölçümlerdir. Ölçülen bu değerlerin hassasiyeti %0.1 seviyesindedir (Wilson, 1959). %0.2 sapma ile, Wilson değerleri ile uyum içinde olan ses hızı verileri de elde edilmiştir (Holton, et al., 1968). Fine ve Millero, Wilson verilerinin kendi verileri ile iyi uyuşmadığını ve bu

verilerin atmosfer basıncında daha büyük hatalar içerdiklerini göstermişlerdir (Fine ve Millero, 1973). Daha sonra Wilson verileri, atmosfer basıncında ± 0.001 hassasiyetten ± 0.0005 hassasiyete yeniden normalize edilmiştir (Chen, et al., 1977).

Aynı yıllarda U.S.S.R'de bir çalışma grubu farklı sıcaklık ve basınçlarda sudaki ses hızlarını ölçmüşlerdir. Bu grup, yaptıkları ölçümlerin diğer *PVT* verileri ile uyum içinde olduklarını göstermişlerdir. Alexandrov, Mamedov ve Erokin tarafından yapılan sudaki ses hızı ölçümleri su ve su buharının termodinamik özelliklerini belirlemede oldukça geniş kullanım alanı bulmuştur (Hill, 1990).

Atmosfer basıncında suya ait yoğunluk değerlerinin ölçülmesi bu yüzyılın başlarına rastlar (Chappuis, 1907). 1965 yılında, değişik basınçlarda yapılan *PVT* ölçümleri 273-425 K sıcaklıkları arasında yüksek bir doğrulukla elde edilmiştir (Kell, 1967). 240-423 K sıcaklık ve 0-100 MPa basınç aralığında, su için önerilen hal denklemi atmosfer basıncında suyun *PVT* özelliklerini hata sınırları içinde oldukça iyi temsil ettiği gösterilmiştir (Sato, 1990).

γ oranının sıcaklık ve basınçla değişimine ait ilk çalışma 1968 yılında yapılmıştır (Vedam ve Holton, 1968). Bu çalışmadaki sıcaklık aralığı 30-80 °C, basınç aralığı ise 1-10 000 kg/cm² 'dir. Daha sonraları, aynı tarihlere rastlayan iki çalışma daha yapılmıştır. Bu çalışmalarda, 1 atm'de ve 0-100 °C sıcaklığında γ 'nın değişimi incelenmiştir (Koca,1981; Gmyrek, 1981). Vedam ve Holton değerleri, Wilson'un (1959) alçak basınçlarda güvenilir olmayan (Fine ve Millero, 1973) değerlerine dayalıdır.

γ 'nın geniş bir sıcaklık ve basınç aralığında, sıcaklık ve basınçla değişimini incelemek için sağlıklı ses hızı ve yoğunluk değerlerine ihtiyaç vardır. Bu nitelikte veriler bulunduğu takdirde, suyun sıcaklık ve basınç karşısında nasıl davrandığı konusunda yararlı bilgiler elde edilebilir.

Bu çalışmada suya ait γ değerlerini hesaplamak için kullanılan eşitlik, kısa teorisi ileride verilecek olan (bkz. Kes. 2.4)

$$\gamma = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} \quad (1.2)$$

bağıntısıdır. Burada, κ_T ve κ_S sırasıyla, izotermik (sabit sıcaklıkta) ve adiyabatik (sabit entropide) sıkışabilirliklerdir. κ_T niceliğine ait veriler, sudaki ses hızı verilerinden elde edilen değerlerdir (Del Grosso ve Mader, 1972; Chen, et al., 1977). κ_S değerleri ise Alexandrov ve Larkin'e (1976) ait ses hızı değerleri kullanılarak hesaplanmıştır.

Günümüze kadar, 1 atm'de 0-100 °C sıcaklık aralığında suya ait en güvenilir ses hızı verilerinin Del Grosso ve Mader'e ait veriler olduğu kabul edilmektedir. Chen et al. (1977), Wilson'un (1959) ses hızı verilerine ait yeni bir fit denklemi elde ederek daha güvenilir sonuçlar elde etmişlerdir. κ_T değerleri böyle bir analize dayalı olarak elde edilen normalize edilmiş değerlerdir.

κ_S değerleri 1976'da Alexandrov ve Larkin tarafından elde edilen ve 1 atm'de çeşitli sıcaklıklarda ortalama hatası ± 0.12 m/s kadar olan ses hızı değerlerinden hesaplanmıştır. Hesaplamalarda kullanılan suya ait yoğunluk değerleri Kell ve Whalley (1975) tarafından elde edilen değerlerdir.

2. TEORİ

2.1. Termodinamiğin Birinci ve İkinci Kanunları

Suya ait γ oranını hesaplamak amacıyla kullanacağımız (1.2) bağıntısını elde etmek için termodinamiğin birinci ve ikinci kanunlarını kullanmak yeterlidir. Bilindiği gibi, birinci kanun enerjinin korunumu kanunu olup, U sistemin iç enerjisini, Q sistemin soğurduğu ısıyı ve W de sistem üzerine yapılan işi göstermek üzere, bu kanunun diferensiyel şekli

$$dU = dQ + dW \quad (2.1)$$

ifadesine sahiptir. Burada $dW = -PdV$ olup P , yarı durgun değişimde sistemin basıncı, dV ise sistemin hacmindeki değişimdir. İç enerji, sistemin geçirdiği değişimin biçimine bağlı olmayıp, sadece ilk ve son denge haline bağlıdır. Ancak (1) halinden (2) haline geçişi sağlayan değişimlerin hepsi gözönüne alınırsa, bunların hepsi için başlangıç ve son hallerin ortak olmasına karşılık, değişim boyunca sisteme verilen Q ısı miktarının her değişim için alacağı değerin farklı olabileceği açıktır. Yani belirli bir termodinamik değişim süresince sistem tarafından alınabilecek ısı miktarını tek bir şekilde belirlemek ve ifade etmek mümkün değildir. Aynı durum sistemin yaptığı iş için de geçerlidir. Böylelikle, (2.1) ifadesinde, sağdaki terimler tam diferensiyel olmamalarına karşılık sistemin bir hal değişkeni olarak ifade edilen U iç enerjisine tekabül eden dU bir tam diferensiyeldir. Ancak sağdaki terimlerin gösterim biçiminden toplam değişimleri ifade ettikleri anlaşılmalıdır. U iç enerjisi gibi, Kes.2.2'de kullanılan S , H , F ve G fonksiyonları da tam diferensiyel fonksiyonlardır.

Birinci kanun, herhangi bir hal değişiminde sistemle çevresi arasında alınan ve verilen iş ve ısı ile iç enerjide meydana gelen değişme arasındaki bağıntıyı verdiği halde, bu kanun tasarlanan bir hal değişiminin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında bir bilgi vermez. Oysa ki yapılan deneyler, tabiattaki hal değişimlerinin ve dolayısıyla enerji dönüşümlerinin sadece belirli yönlerde kendiliğinden gerçekleşebildiğini göstermektedir. İkinci kanun, tabiattaki hal değişimlerinin olabilirliğini açıklar: Bu kanunun bir ifadesi, *sadece, tek bir ısı deposundan çekilmiş olan ısının tamamının işe dönüştürülmesi olan hiçbir değişim gerçekleşemez* şeklindedir. En genel ifadeyle ikinci kanun; *doğal değişimlerin hiçbirisi tersinir olarak gerçekleşemez* şeklinde ifade

edilebilir. İkinci kanunun matematiksel ifadesi entropinin bir tanımını verir. Tersinir bir olayda dQ ısısını soğuran bir sistemin entropisindeki artış

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.2)$$

şeklinde ifade edilir. Entropi, sistemdeki mevcut moleküler düzensizliğin bir ölçüsüdür. Bu bakış açısıyla entropi,

$$S = k \ln \Omega \quad (2.3)$$

ifadesi ile verilir (Reif, 1987). Burada k Boltzman sabiti, Ω ise sistemin herhangi bir enerji halindeki girilebilir hallerinin toplam sayısıdır.

Birinci ve ikinci kanunların matematiksel ifadelerinin birleştirilmiş şekli olan

$$dU = TdS - PdV \quad (2.4)$$

ifadesine *temel termodinamik bağıntı* adı verilir.

2.2. Maxwell Bağıntıları

Bir sistemin geçirdiği safhaları inceleyebilmek açısından P , V , T , S nicelikleri son derece önemlidir. Saf bir maddenin termodinamik özellikleri, bu niceliklerden herhangi ikisinin fonksiyonu olarak verilen aşağıdaki dört fonksiyon yardımı ile temsil edilebilir. Uygun değişkenler seçilerek bu dört fonksiyon,

- a. İç enerji: $U = U(S, V)$
- b. Entalpi: $H = U + PV = H(S, P)$
- c. Helmholtz Fonksiyonu: $F = U - TS = F(T, V)$
- d. Gibbs Fonksiyonu: $G = H - TS = G(T, P)$

şeklinde verilebilir. Örneğin, $U = U(S, V)$ olarak alınabilir. Benzer şekilde P , V , T , S , U , H , F , G niceliklerinden herbiri yukarıdaki dört değişkenden uygun olan ikisinin fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Hidrostatik bir sistem, bir denge halinden başka bir denge haline sonsuz küçük tersinir değişimle ulaşıyorsa aşağıdaki sonuçlar elde edilir:

1- İç enerjideki değişim miktarı,

$$\begin{aligned} dU &= dQ - PdV \\ dU &= TdS - PdV \end{aligned} \quad (2.5)$$

olur.

2- Entalpideki değişim miktarı,

$$\begin{aligned} dH &= dU + PdV + VdP \\ dH &= TdS + VdP \end{aligned} \quad (2.6)$$

olur.

3- Helmholtz Fonksiyonundaki değişim miktarı,

$$\begin{aligned} dF &= dU - TdS - SdT \\ dF &= -SdT - PdV \end{aligned} \quad (2.7)$$

olur.

4- Gibbs Fonksiyonundaki değişim miktarı,

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned} \quad (2.8)$$

olur. (2.5), (2.6), (2.7) ve (2.8) sonuçları, U , H , F , G fonksiyonlarının tam diferensiyel ifadeleriyle (2.4) temel bağıntısının birlikte gözönüne alınmasıyla elde edilirler.

Bu fonksiyonların tam diferensiyelleri,

$$dz = Mdx + Ndy \quad (2.9)$$

şeklindedir. Burada z , M ve N fonksiyonlarının hepsi x ve y 'ye bağlıdır. Tam diferensiyel olma şartı,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (2.10)$$

ifadesiyle belli olduğundan, bu şart yukarıda elde edilen (2.5), (2.6), (2.7) ve (2.8) ifadelerine uygulanırsa,

$$\begin{aligned} 1. dU &= TdS - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ 2. dH &= TdS + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ 3. dF &= -SdT - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ 4. dH &= -SdT + VdP \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned} \quad (2.11)$$

bağıntıları elde edilir. (2.11) ifadesindeki parçalı türevlerde verilen indislerin herbiri, yapılan işlemde, indise karşılık gelen niceliğin sabit tutulduğu anlamını taşımaktadır. Örneğin, $(\partial T / \partial V)_S$ türevi, sabit entropide sıcaklığın hacme göre türevidir. Sağ taraftaki denklemler *Maxwell Bağıntıları* olarak adlandırılırlar. Bu denklemler, hidrostatik bir sistem için ölçülmesi çok zor ya da mümkün olmayan nicelikleri ölçülebilir olanlar cinsinden hesaplamada kullanıldıkları için termodinamikte önemli bir yere sahiptirler.

2.3. TdS Denklemleri

Saf bir maddenin entropisi T ve V 'ye bağlı olsun. Entropideki sonsuz küçük bir değişim için

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.12)$$

ifadesi yazılabilir. Bu eşitliğin her iki tarafı T ile çarpılırsa,

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.13)$$

elde edilir. Tersinir bir süreç için $TdS = dQ$ olduğundan, sabit hacimde ısı kapasitesinin

$$C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (2.14)$$

şeklindeki tanım denklemi dikkate alınarak ve 3. Maxwell bağıntısı kullanılarak (2.13) ifadesi,

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (2.15)$$

şekline dönüşür. Bu ifadeye *Birinci TdS Denklemi* denir.

Şimdi de entropinin T ve P 'ye bağlı olduğu durum için, sabit basınçtaki ısı kapasitesinin

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (2.16)$$

şeklinde verildiği dikkate alınırsa ve 4. Maxwell bağıntısı kullanılırsa, aynı yolla *İkinci TdS Denklemi* elde edilir. Bu denklem,

$$TdS = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (2.17)$$

şeklindedir.

2.4. Isı Kapasiteleri Arasındaki Bağlımlar

(2.15) ve (2.17) ile verilen birinci ve ikinci TdS denklemleri birbirine eşitlenirse

$$C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \quad (2.18)$$

elde edilir. Bu eşitlik dT için çözümlerse

$$dT = \frac{T}{C_p - C_v} \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right] \quad (2.19)$$

olur. Ayrıca $T = T(P, V)$ hal denkleminin için dT ifadesinin

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP \quad (2.20)$$

ile verilebileceği dikkate alınarak bu iki dT ifadesindeki dV ve dP niceliklerinin katsayıları eşitlenirse,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.21)$$

ve

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.22)$$

eşitlikleri elde edilir. Bu iki denklemin sonucu olarak, sabit basınçtaki ve sabit hacimdeki ısı kapasitelerinin farkı için

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (2.23)$$

ifadesi bulunur. Ek 1 gereğince (bkz. e1.5 eşitliği)

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.24)$$

yazılabilir. Bu ifade (2.23)'te yerine yazılırsa

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.25)$$

bulunur. Bu ifade termodinamiğin önemli ifadelerinden biridir. Bu bağıntıya göre,

1- Bilinen bütün maddeler için $(\partial P / \partial V)_T$ daima negatif ve $(\partial V / \partial T)_P^2$ çarpanı daima pozitif olduğundan, $C_p - C_v$ farkı asla negatif olamaz ya da C_p , C_v 'den daima büyüktür.

2- $T \rightarrow 0$ için $C_p \rightarrow C_v$ olur. Yani mutlak sıfır noktasında bu iki ısı kapasitesi birbirine eşittir.

3- $(\partial V / \partial T)_P = 0$ olduğunda $C_p = C_v$ olur. +4 °C sıcaklığında suyun yoğunluğu maksimum (hacmi minimum) olduğu için $(\partial V / \partial T)_P = 0$ ve dolayısıyla bu sıcaklıkta da $C_p = C_v$ olur.

Katılar ve sıvılar için ısı kapasitesinin laboratuvaradaki ölçümleri genellikle sabit basınç altında yapılmaktadır. Çünkü C_v 'yi ölçmek oldukça zordur. Bunun yerine $C_p - C_v$ bağıntısında bilinen nicelikler kullanılarak C_v hesaplanır. (2.25) denklemini bilinen niceliklere bağlı olarak

$$C_p - C_v = \frac{TV \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]^2}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} \quad (2.26)$$

ya da

$$C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa_T} \quad (2.27)$$

şeklinde ifade edilir. Burada β ve κ_T sırasıyla, ısısal genişleme katsayısı ve sabit sıcaklıktaki sıkışabilirlik olup

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.28)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.29)$$

bağıntıları ile verilirler.

Şimdi, TdS denklemleri sabit entropide yeniden gözönüne alınarak

$$\begin{aligned} C_P &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_S \\ C_V &= -T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \end{aligned} \quad (2.30)$$

ifadeleri bulunur. Bu iki ifadenin taraf tarafa bölünmesiyle

$$\frac{C_P}{C_V} = - \left[\frac{(\partial V / \partial T)_P}{(\partial P / \partial T)_V} \right] \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \quad (2.31)$$

bağıntısı ele geçer. Köşeli parantez içindeki ifade Ek 1 gereğince $-(\partial V / \partial P)_T$ 'ye eşit olduğundan, C_P / C_V oranı

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{(\partial P / \partial V)_S}{(\partial P / \partial V)_T} \quad (2.32)$$

şeklinde elde edilir. Adiyabatik ve izotermal sıkışabilirlik ifadeleri sırasıyla,

$$\kappa_T = \frac{1}{B_T} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.33)$$

$$\kappa_S = \frac{1}{B_S} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \quad (2.34)$$

ile verildikleri için C_p / C_v oranı sıkışabilirlikler cinsinden,

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \gamma \quad (2.35)$$

şeklinde elde edilir. Burada B_T ve B_S sırasıyla, sabit sıcaklıktaki ve sabit entropideki hacim esnekliği sabitleridir (hacim esnekliği modülü).

3. HESAPLAMALAR¹

3.1. Yoğunluk Hesaplamaları

Bu çalışmada kullanılan suya ait yoğunluk değerleri (Kell ve Whalley, 1975), 0-100 °C sıcaklık ve 1-500 atm basınç aralığı için yeniden fit edilerek elde edilen değerlerdir. Alçak basınçlarda bu değerlerin mutlak hatası, referans alınan verilerin hatasından daha küçük olup $\pm 20 \times 10^{-3}$ kg/m³ büyüklüğündedir. Sabit basınçlarda, yoğunluk değerlerinin sıcaklığa bağlılığını veren ifadenin yedinci dereceden bir denkleme uyduğu görülmüştür. Bu denklem

$$\rho(T) = \sum_{n=0}^7 a_n T^n \quad (3.1)$$

şeklindedir. Bu ifadedeki a_n katsayıları Tablo 3.1'de verilmiştir. Gözönüne alınan basınç değerlerinin herbiri için, bulunan (3.1) ampirik formülü kullanılarak, istenilen sıcaklıklar için suya ait yoğunluk değerleri hesaplanmıştır. Bu değerlerden bazıları, 1 atm'de birkaç sıcaklıkta literatür değerleri ile karşılaştırılmıştır (bkz. Tablo 3.2).

3.2. Sudaki Ses Hızı Hesaplamaları

Gözönüne alınan sıcaklık ve basınç aralıklarındaki ses hızı verilerini elde etmek için kullanılan sudaki ses hızı verileri (Alexandrov ve Larkin, 1976), belirlenen her basınç değerinde sıcaklığa göre fit edilmiştir. Buradan sabit basınçlarda, ses hızı değerlerinin sıcaklığa bağlılığını en iyi temsil eden ampirik formül,

$$c(T) = \sum_{n=0}^7 b_n T^n \quad (3.2)$$

olarak bulunmuştur. Buradaki b_n katsayıları Tablo 3.3'de verilen değerlere sahiptirler. (3.2) bağıntısından bulunan ses hızı değerleri 1 atm'de Del Grosso ve Mader değerleri ile Tablo 3.4'te karşılaştırılmıştır.

¹Bu çalışmadaki bütün hesaplamalar MathCad Version 3.0'da yapılmıştır.

Tablo 3.1. (3.1) ampirik formülündeki a_n katsayıları.

P(atm)	a_0 (kg/m ³)	a_1 (kg/m ³ T)	a_2 (kg/m ³ T ²)	$a_3 \times 10^{-5}$ (kg/m ³ T ³)	$a_4 \times 10^{-7}$ (kg/m ³ T ⁴)	$a_5 \times 10^{-9}$ (kg/m ³ T ⁵)	$a_6 \times 10^{-12}$ (kg/m ³ T ⁶)	$a_7 \times 10^{-14}$ (kg/m ³ T ⁷)
1	999.841	0.067	-0.009	8.649	-8.329	5.4850	-20.96	3.4320
100	1004.888	0.024	-0.008	5.981	-4.480	2.1480	-5.003	0.1709
200	1009.875	-0.009	-0.007	6.045	-5.213	3.0290	-9.624	1.1290
300	1014.738	-0.044	-0.006	5.150	4.660	3.1620	-13.20	2.4620
400	1019.496	-0.077	-0.006	3.193	-1.145	-0.5076	6.877	-2.0360
500	1024.141	-0.104	-0.005	3.205	-1.901	0.8321	-3.648	1.1600

Tablo 3.2. 1 atm'de suyun yoğunluklarına ait bazı değerlerin karşılaştırılması (kg/m³).

T(°C)	0	20	40	60	80	100
ρ (*)	999.841	998.206	992.209	983.191	971.784	958.342
ρ (**)	999.8395	998.2041	992.2158	983.1989	971.7978	958.3637
ρ (***)	999.839	998.204	992.215	983.200	971.799	958.365

* : Bu çalışma

** : Keil, 1975

***: Tables of Standart Handbook Data, 1978

Tablo 3.3. (3.2) ampirik formülündeki b_n katsayıları.

P(atm)	b_0 (m/s)	b_1 (m/s T)	b_2 (m/s T ²)	$b_3 \times 10^{-4}$ (m/s T ³)	$b_4 \times 10^{-6}$ (m/s T ⁴)	$b_5 \times 10^{-8}$ (m/s T ⁵)	$b_6 \times 10^{-10}$ (m/s T ⁶)	$b_7 \times 10^{-13}$ (m/s T ⁷)
1	1402.345	5.097	-0.065	6.563	-8.367	7.6760	-3.8090	7.565
100	1417.689	5.145	-0.063	4.948	-4.262	2.9420	-1.2410	2.254
200	1433.991	5.145	-0.060	3.652	-1.333	-0.2742	0.4584	-1.211
300	1450.867	5.150	-0.062	4.657	-3.522	2.0840	-0.7790	1.331
400	1468.235	5.141	-0.064	6.040	-6.464	5.1910	-2.3840	4.544
500	1486.198	5.066	-0.062	5.971	-6.667	5.4910	-2.5240	4.728

Tablo 3.4. 1 atm'de sudaki ses hızına ait bazı değerlerin karşılaştırılması (m/s).

T(°C)	0	20	40	60	80	100
c(*)	1402.345	1482.380	1529.080	1551.182	1554.354	1543.050
c(**)	1402.388	1482.343	1528.863	1550.986	1554.492	1543.109

* : Bu çalışma

** : Delgrosso and Mader, 1972

Hesaplanan ses hızı değerlerindeki ortalama hata, alçak basınçlar için ± 0.12 m/s kadardır.

3.3. Adiyabatik Sıkışabilirlik (κ_s) Hesaplamaları

Sabit entropideki sıkışabilirliğe ait tanım denklemi (2.34) ile verilmektedir. κ_s değerlerini ses hızı verilerinden hesaplamaya yarayan ifade

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho c^2} \quad (3.3)$$

şeklindedir (Zemansky, 1968). Burada ρ suyun yoğunluğu, c ise sudaki ses hızıdır. κ_s değerleri, bu bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır. Bunun için 0-100 °C sıcaklık ve 1-500 atm basınç aralıklarında gerekli olan yoğunluk değerleri (3.1) bağıntısından, ses hızı değerleri (3.2) bağıntısından hesaplanan değerlerdir. Bulunan bu değerlerin, gözönüne alınan basınçlarda sıcaklıkla değişimi

$$\kappa_s(T) = \sum_{n=0}^8 d_n T^n \quad (3.4)$$

bağıntısına uymaktadır. Bu bağıntıdan elde edilen verilerin mutlak hatası alçak basınçlar için $\pm 0.01 \times 10^{-6}$ bar⁻¹'dir. Buradaki d_n katsayıları Tablo 3.5'de verilmiştir.

3.4. İzotermal Sıkışabilirlik (κ_T) Hesaplamaları

Sabit sıcaklıktaki sıkışabilirlik için bilinen temel tanım denklemi (2.33) ifadesi ile verilir. Bu çalışmada, γ için yapılacak hesaplamalarda (2.33) bağıntısından elde edilecek κ_T değerlerinin yeterince hassas ve pratik olmadığı görülmüştür. Bu nedenle κ_T hesaplamalarında başka bir yol izlenmelidir. Chen, et al. (1977) κ_T değerlerini, sudaki ses hızı verilerini kullanarak

$$\kappa_T = \frac{V}{c^2} + \frac{TV\beta^2}{C_p} \quad (3.5)$$

bağıntısından hesaplanmışlardır. Burada V , T , β , c nicelikleri ölçülebilir niceliklerdir ($V = 1/\rho$, öz hacim). Ancak C_p ,

$$C_p = C_p^0 - T \int_0^P \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} dP \quad (3.6)$$

bağıntısından hesaplanmaktadır. Burada C_p^0 , 1 atm'de suyun sabit basınçtaki ısı kapasitesidir.

Bu çalışmada kullanılan κ_T değerleri, (Chen, et. al., 1976)'den alınmış olan verilerin gözönüne alınan basınç ve sıcaklık aralıklarında yeniden fit edilerek elde edilmiş değerleridir. Bu değerleri hesaplamada kullanılan ampirik formül,

$$\kappa_T(T) = \sum_{n=0}^8 f_n T^n \quad (3.8)$$

dir. f_n katsayıları Tablo 3.6'da görülmektedir. (3.8) eşitliğinden hesaplanan değerlerin herbirindeki hata alçak basınçlarda $\pm 0.01 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ 'den büyük değildir.

Tablo 3.5. (3.4) ampirik formülündeki d_n katsayıları.

P(atm)	d_0 (bar ⁻¹)	d_1 (bar ⁻¹ /Γ)	d_2 (bar ⁻¹ /Γ ²)	$d_3 \times 10^{-4}$ (bar ⁻¹ /Γ ³)	$d_4 \times 10^{-6}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁴)	$d_5 \times 10^{-8}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁵)	$d_6 \times 10^{-10}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁶)	$d_7 \times 10^{-13}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁷)	$d_8 \times 10^{-15}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁸)
1	50.858	-0.373	0.007	-1.1190	1.684	-1.905	1.4350	-6.351	1.2520
100	49.513	-0.360	0.007	-0.9365	1.221	-1.243	0.8892	-3.874	0.7656
200	45.155	-0.345	0.006	-0.8310	1.040	-1.083	0.8334	-3.923	0.8156
300	46.816	-0.330	0.006	-0.8283	1.061	-1.073	0.7675	-3.339	0.6545
400	45.501	-0.315	0.006	-0.8666	1.224	-1.336	0.9981	-4.445	0.8836
500	44.207	-0.297	0.005	-0.7950	1.112	-1.181	0.8417	-3.525	0.6530

Tablo 3.6. (3.8) ampirik formülündeki f_n katsayıları.

P(atm)	f_0 (bar ⁻¹)	f_1 (bar ⁻¹ /Γ)	f_2 (bar ⁻¹ /Γ ²)	$f_3 \times 10^{-4}$ (bar ⁻¹ /Γ ³)	$f_4 \times 10^{-6}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁴)	$f_5 \times 10^{-8}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁵)	$f_6 \times 10^{-10}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁶)	$f_7 \times 10^{-13}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁷)	$f_8 \times 10^{-15}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁸)
1	50.885	-0.384	0.009	-1.3920	2.089	-2.446	1.9890	-9.558	2.0080
100	49.475	-0.362	0.008	-1.2240	1.703	-1.829	1.3790	-6.272	1.2690
200	48.100	-0.341	0.008	-1.1430	1.632	-1.821	1.4180	-6.578	1.3400
300	46.771	-0.320	0.007	-1.0190	1.390	-1.436	1.0020	-4.036	0.6909
400	45.487	-0.300	0.006	-0.8979	1.214	-1.303	0.9947	-4.569	0.9248
500	44.245	-0.280	0.006	-0.8153	1.111	-1.198	0.908	-4.099	0.8106

Tablo 3.5. (3.4) ampirik formülündeki d_n katsayıları.

P(atm)	d_0 (bar ⁻¹)	d_1 (bar ⁻¹ /Γ)	d_2 (bar ⁻¹ /Γ ²)	$d_3 \times 10^{-4}$ (bar ⁻¹ /Γ ³)	$d_4 \times 10^{-6}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁴)	$d_5 \times 10^{-8}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁵)	$d_6 \times 10^{-10}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁶)	$d_7 \times 10^{-13}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁷)	$d_8 \times 10^{-15}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁸)
1	50.858	-0.373	0.007	-1.1190	1.684	-1.905	1.4350	-6.351	1.2520
100	49.513	-0.360	0.007	-0.9365	1.221	-1.243	0.8892	-3.874	0.7656
200	45.155	-0.345	0.006	-0.8310	1.040	-1.083	0.8334	-3.923	0.8156
300	46.816	-0.330	0.006	-0.8283	1.061	-1.073	0.7675	-3.339	0.6545
400	45.501	-0.315	0.006	-0.8666	1.224	-1.336	0.9981	-4.445	0.8836
500	44.207	-0.297	0.005	-0.7950	1.112	-1.181	0.8417	-3.525	0.6530

Tablo 3.6. (3.8) ampirik formülündeki f_n katsayıları.

P(atm)	f_0 (bar ⁻¹)	f_1 (bar ⁻¹ /Γ)	f_2 (bar ⁻¹ /Γ ²)	$f_3 \times 10^{-4}$ (bar ⁻¹ /Γ ³)	$f_4 \times 10^{-6}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁴)	$f_5 \times 10^{-8}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁵)	$f_6 \times 10^{-10}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁶)	$f_7 \times 10^{-13}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁷)	$f_8 \times 10^{-15}$ (bar ⁻¹ /Γ ⁸)
1	50.885	-0.384	0.009	-1.3920	2.089	-2.446	1.9890	-9.558	2.0080
100	49.475	-0.362	0.008	-1.2240	1.703	-1.829	1.3790	-6.272	1.2690
200	48.100	-0.341	0.008	-1.1430	1.632	-1.821	1.4180	-6.578	1.3400
300	46.771	-0.320	0.007	-1.0190	1.390	-1.436	1.0020	-4.036	0.6909
400	45.487	-0.300	0.006	-0.8979	1.214	-1.303	0.9947	-4.569	0.9248
500	44.245	-0.280	0.006	-0.8153	1.111	-1.198	0.908	-4.099	0.8106

3.5. γ Oranının Hesabı

(3.4) ve (3.8) ampirik formülleri yardımıyla hesaplanan κ_S ve κ_T değerleri (2.35) ifadesinde yerlerine yazılarak γ oranı hesaplanmıştır. Hesaplanan γ değerlerinin, gözönüne alınan sabit basınçlarda sıcaklığa bağlılığını veren ifade,

$$\gamma(T) = \sum_{n=0}^5 e_n T^n \quad (3.9)$$

olarak bulunmuştur. (2.35) bağıntısı kullanılarak γ değerlerindeki bağıl hata,

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = \frac{\Delta\kappa_T}{\kappa_T} + \frac{\Delta\kappa_S}{\kappa_S} \quad (3.10)$$

ifadesinden bulunabilir. Buna göre alçak basınçlarda, γ 'daki bağıl hata $\cong 0.02/45 = 0.0004$ olup ± 0.001 'den daha küçüktür. (3.9) bağıntısında, e_n ile verilen katsayılar Tablo 3.7'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatür değerleri ile Tablo 3.13'te karşılaştırılmıştır.

Tablo 3.7. (3.9) ampirik formülündeki e_n katsayıları.

P(atm)	e_0	$e_1 \times 10^4$	$e_2 \times 10^5$	$e_3 \times 10^7$	$e_4 \times 10^9$	$e_5 \times 10^{12}$
1	1.0006	-2.19910	3.2460	-3.5142	2.19550	-5.2776
100	0.9992	-0.27774	2.7122	-3.0085	2.10870	-6.0478
200	0.9989	1.00980	2.3788	-2.7670	2.14300	-6.8642
300	0.9990	2.19800	1.9319	-1.9736	1.37510	-3.9755
400	0.9998	2.97440	1.6371	-1.4892	0.90393	-2.1200
500	1.0009	3.63356	1.3855	-1.1294	0.61353	-1.1929

Tablo 3.8. (3.1) bağıntısından hesaplanan suya ait yoğunluk değerleri (kg/m^3).

P(atm)	T(°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	999.841	999.702	998.206	995.645	992.209	988.028	983.191	977.760	971.784	965.302	958.342
100	1004.888	1004.420	1002.737	1000.064	996.565	992.358	987.525	982.130	976.218	969.826	962.979
200	1009.875	1009.124	1007.240	1004.439	1000.870	996.636	991.810	986.449	980.594	974.281	967.536
300	1014.738	1013.705	1011.641	1008.729	1005.095	1000.831	996.005	990.670	984.865	978.626	971.978
400	1019.496	1018.200	1015.963	1012.933	1009.222	1004.922	1000.094	994.788	989.036	982.869	976.306
500	1024.141	1022.606	1020.195	1017.051	1013.270	1008.938	1004.106	998.821	993.115	987.007	980.528

Tablo 3.9. (3.2) bağıntısından hesaplanan sudaki ses hızları (m/s).

P(atm)	T(°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	1402.345	1447.385	1482.380	1509.215	1529.080	1542.827	1551.182	1554.818	1554.354	1550.311	1543.050
100	1417.689	1463.301	1498.785	1525.957	1546.136	1560.319	1596.292	1573.694	1574.059	1570.824	1564.339
200	1433.991	1479.782	1515.541	1542.962	1563.412	1577.966	1587.443	1592.470	1593.525	1590.997	1585.224
300	1450.867	1496.629	1532.402	1559.986	1580.725	1595.639	1605.520	1611.000	1612.587	1610.702	1605.686
400	1468.235	1513.784	1549.385	1576.993	1597.922	1613.119	1623.330	1629.185	1631.228	1629.917	1625.605
500	1486.198	1531.167	1566.491	1594.048	1615.079	1630.475	1640.947	1647.116	1649.536	1648.680	1644.915

Tablo 3.10. (3.4) bağıntısından hesaplanan adiyabatik sıkışabilirlikler ($\kappa_s \times 10^6$, bar⁻¹).

P(atm)	T(°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	50.858	47.749	45.589	44.095	43.106	42.520	42.307	42.592	43.102	43.825	43.825
100	49.513	46.496	44.395	42.943	41.976	41.391	41.119	41.114	41.344	41.788	42.435
200	48.155	45.254	43.225	41.818	40.877	40.297	40.011	39.974	40.160	40.549	41.129
300	46.816	44.041	42.095	40.737	39.818	39.244	38.950	38.894	39.046	39.387	39.905
400	45.501	42.859	41.002	39.697	38.806	38.241	37.944	37.873	37.998	38.298	38.760
500	44.207	41.711	39.945	38.695	37.834	37.283	36.985	36.903	37.006	37.274	37.692

Tablo 3.11. (3.8) bağıntısından hesaplanan izotermal sıkışılabilirlikler ($\kappa_T \times 10^6$, bar⁻¹).

P(atm)	T(°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	50.885	47.810	45.981	44.770	44.239	44.174	44.496	45.161	46.143	47.430	49.018
100	49.475	46.559	44.724	43.639	43.110	43.017	43.292	43.887	44.779	45.955	47.408
200	48.100	45.343	43.593	42.545	42.020	41.907	42.140	42.674	43.485	44.560	45.892
300	46.771	44.171	42.507	41.498	40.980	40.852	41.048	41.527	42.267	43.254	44.479
400	45.487	43.043	41.463	40.495	39.988	39.847	40.012	40.444	41.122	42.030	43.159
500	44.245	41.955	40.459	39.534	39.040	38.890	39.029	39.421	40.043	40.881	41.925

Tablo 3.12. (3.9) bağıntısından hesaplanan γ oranları.

P(atm)	T(°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	1.0005	1.0013	1.0066	1.0153	1.0263	1.0389	1.0527	1.0675	1.0834	1.1004	1.1185
100	0.9992	1.0014	1.0074	1.0162	1.0270	1.0393	1.0528	1.0674	1.0831	1.0997	1.1172
200	0.9989	1.0020	1.0085	1.0174	1.0280	1.0400	1.0532	1.0675	1.0828	1.0989	1.1158
300	0.9990	1.0030	1.0098	1.0187	1.0292	1.0410	1.0539	1.0677	1.0825	1.0982	1.1146
400	0.9997	1.0043	1.0112	1.0201	1.0305	1.0420	1.0545	1.0679	1.0822	1.0974	1.1135
500	1.0009	1.0058	1.0129	1.0217	1.0319	1.0431	1.0553	1.0682	1.0821	1.0968	1.1123

Tablo 3.13. Su için γ oranlarının karşılaştırılması.

P(atm)	T(°C)										
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1	$\gamma^{(*)}$ 1.0005	1.0013	1.0066	1.0153	1.0263	1.0398	1.0527	1.0675	1.0834	1.1004	1.1185
	$\gamma^{(**)}$ -	-	-	1.015	1.026	1.038	1.051	1.066	1.084	-	-
	$\gamma^{(***)}$ 1.0006	1.0011	1.0066	1.0152	1.0260	1.0380	1.0524	1.0676	1.0836	1.006	1.1186
500	$\gamma^{(*)}$ 1.0009	1.0058	1.0129	1.0217	1.0319	1.0431	1.0553	1.0682	1.0821	1.0968	1.1123
	$\gamma^{(**)}$ -	-	-	1.022	1.032	1.043	1.055	1.067	1.082	-	-

* : Bu çalışma

** : Vedam and Holton, 1968

*** : Koca, 1981

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Suya ait $\gamma (= C_p / C_v)$ oranını hesaplamak amacıyla, ses hızı verilerinden elde edilen κ_T ve κ_S sıkışabilirlikleri yardımıyla, (2.35) eşitliği kullanılarak hesaplanan γ değerlerinin sıcaklık ve basınçla değişimi incelenmiştir. Elde edilen verilerin grafikleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2'de görülmektedir. Şekil 4.2, γ değerlerinin $+4$ °C' komşuluğundaki davranışını göstermektedir. Buna göre, $+4$ °C 'de, alçak basınçlarda γ 'nın minimumlara sahip olduğu gözlenmektedir. Bu durum, suyun bu sıcaklıkta, yoğunluğunda gözlenen anormal davranışıyla bir benzerlik taşımaktadır. Bilindiği gibi, suyun yoğunluğu bu sıcaklıkta maksimumdur. (2.27) eşitliğine göre, bu ifadenin sağ tarafındaki tüm nicelikler pozitif olduğundan $C_p > C_v$ 'dir. $+4$ °C 'de suyun ısısal genişleme katsayısı olan (2.28) niceliği sıfır olduğundan $C_p = C_v$ olur. Bunun sonucu olarak aynı sıcaklık için $\kappa_T = \kappa_S$ ve $\gamma = 1$ 'dir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, hata sınırları içinde, 1 atm'de ve $+4$ °C 'de γ 'nın bir minimum değeri vardır. Bu sıcaklıktaki γ değeri teorinin verdiği değerle uyum içindedir ($\gamma = 1$). Ayrıca 1 atm ve 500 atm'deki γ değerlerinin, 30-80 °C aralığında sıcaklıkla değişimi literatür değerleriyle karşılaştırmalı olarak Şekil 4.3'de verilmiştir.

Suyun birçok özeliğinin sıcaklıkla maksimum ve minimumlar göstermesi onun anormal davranışları olarak yorumlanır (Eisenberg ve Kauzmann, 1969). Örneğin, 1 atm'de, κ_T ve κ_S nicelikleri sırasıyla, 46.5 °C'de ve 64 °C'de birer minimuma sahiptirler (Franks, 1973). Yine 1 atm'de sudaki ses hızı 74 °C'de bir maksimuma sahiptir (Marks, 1960; Del Grosso ve Mader, 1972). Yukarıda tartışılan γ niceliğinin de 1 atm'de ve $+4$ °C'de minimum olması suyun anormal davranışlarına başka bir örnek oluşturmaktadır.

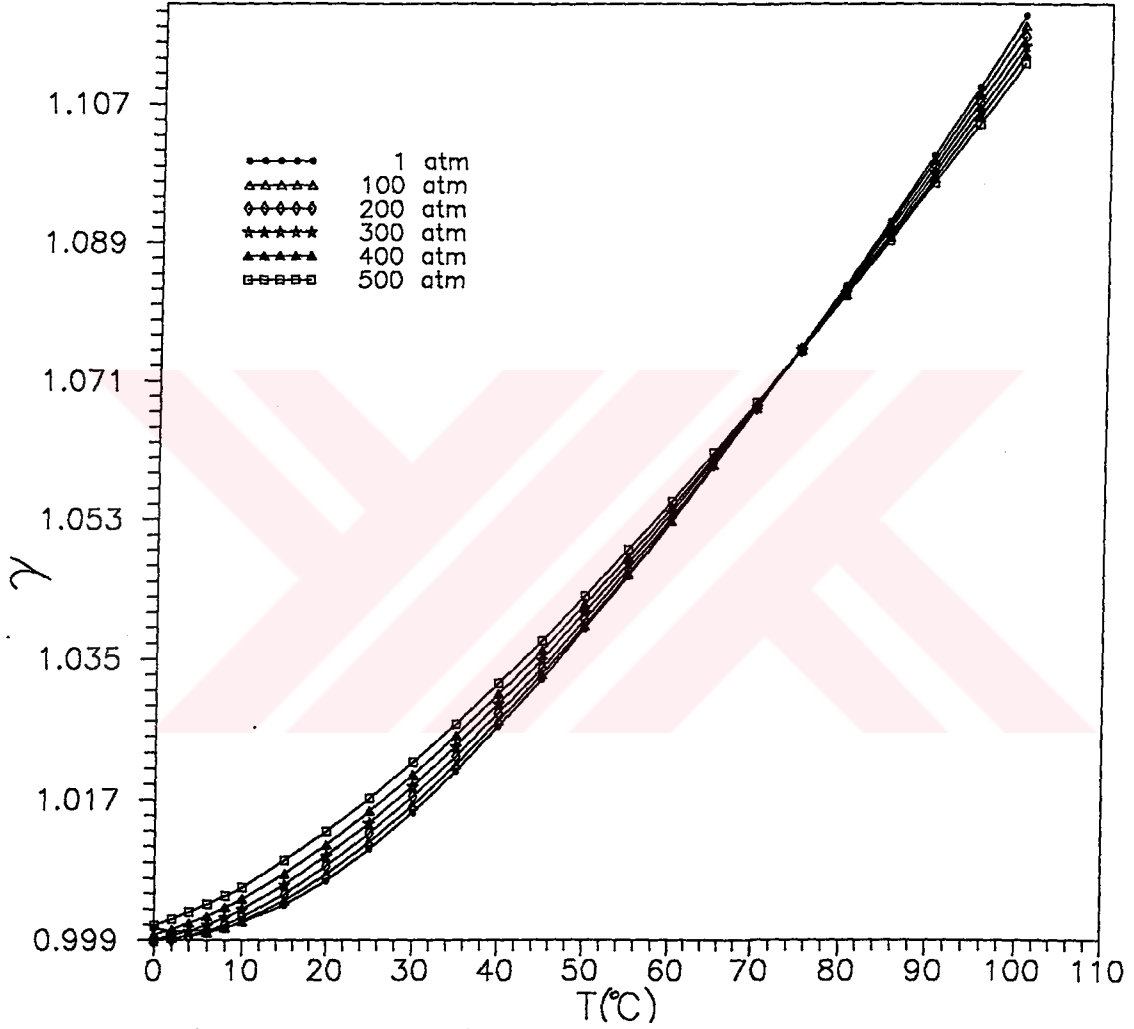
Şekil 4.4 ve 4.5'de görüldüğü gibi adı geçen iki sıkışabilirliğin sıcaklığa göre değişimleri minimumlara sahiptir. Bu minimumlara karşılık gelen sıcaklık değerleri (Franks, 1973)'de verilen değerlerle tam bir uyum içindedir. Ortaya çıkan diğer bir sonuç ise bu minimumların basınç arttıkça yüksek sıcaklıklara doğru yer değiştirmesidir.

Yine Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, sıcaklığa göre γ 'daki minimumlar basınç arttıkça küçük sıcaklıklara doğru kaymaktadırlar. Yaklaşık 100 atm'den daha büyük basınçlarda bu minimumların negatif sıcaklıklar bölgesine doğru kaydıkları

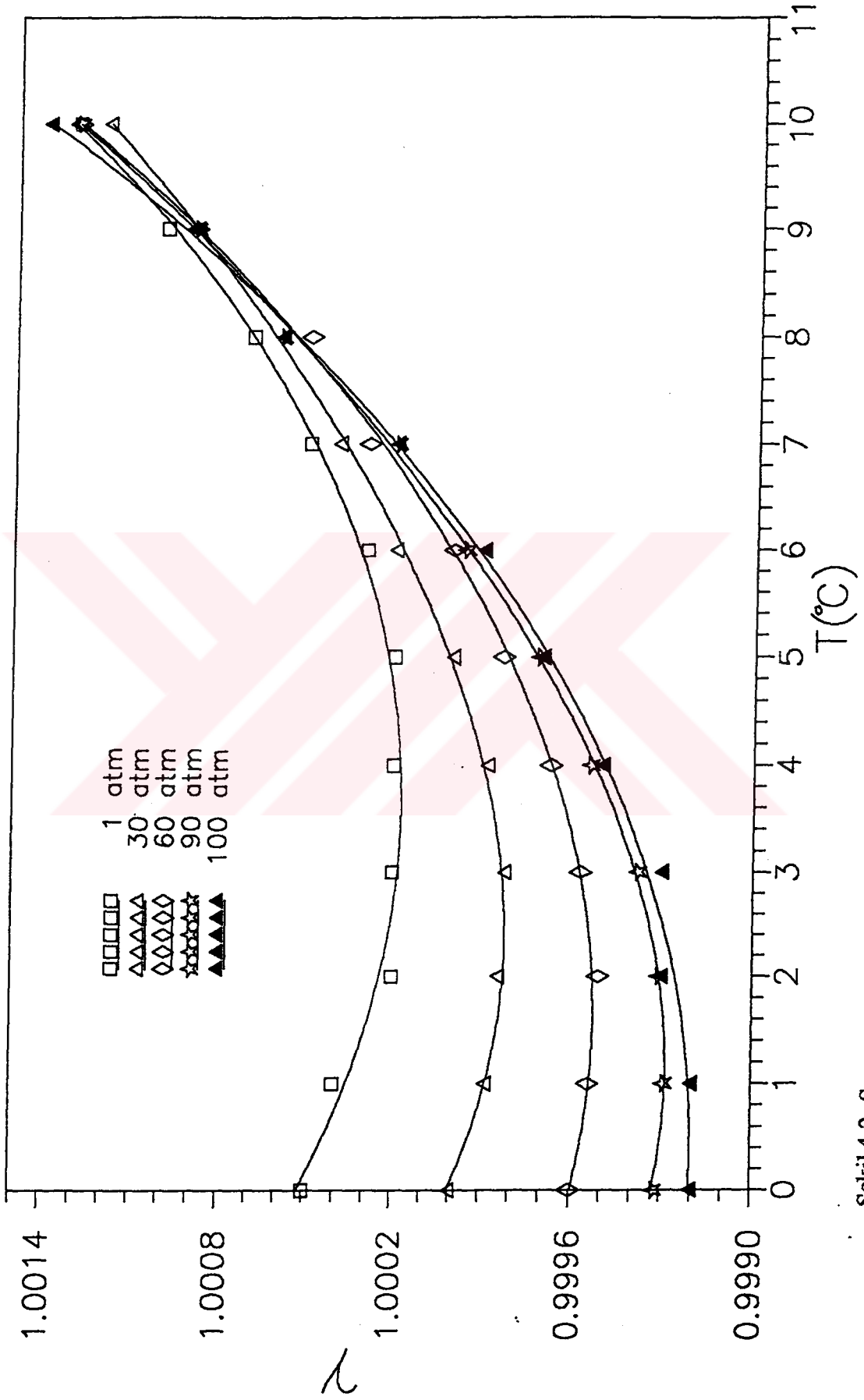
anlaşmaktadır. Şekil 4.2'ye göre 0-10 °C sıcaklık aralığında 100 atm'ye kadar, γ basınçla azalmaktadır. Buna karşılık Şekil 3.3'de görüldüğü gibi, 100 atm'den daha büyük basınçlarda γ , 0-74 °C arasında basınçla artmaktadır. 74-100 °C sıcaklık aralığında γ basınçla azalmaktadır. Buna göre, 1-500 atm basınç aralığında basınca bağlı olmaksızın, 74 °C'de γ 'nın değeri aynı olup 1.073'dür. Bilindiği gibi bu sıcaklık, ses hızının maksimum olduğu sıcaklıktır (bkz. Şekil 4.1).

Öteki sıvılarda gözlenmeyen, suya ait sıcaklık karşısındaki ayırık (anormal) davranışlar, su molekülünün kendine has geometrisi ve moleküllerini bir arada tutan kuvvetlerin sıcaklıkla nasıl değiştiklerinin araştırılmasına yönelik çeşitli model teorilerle açıklanmaya çalışılmaktadır (Eisenberg ve Kauzmann, 1969; Franks, 1973).

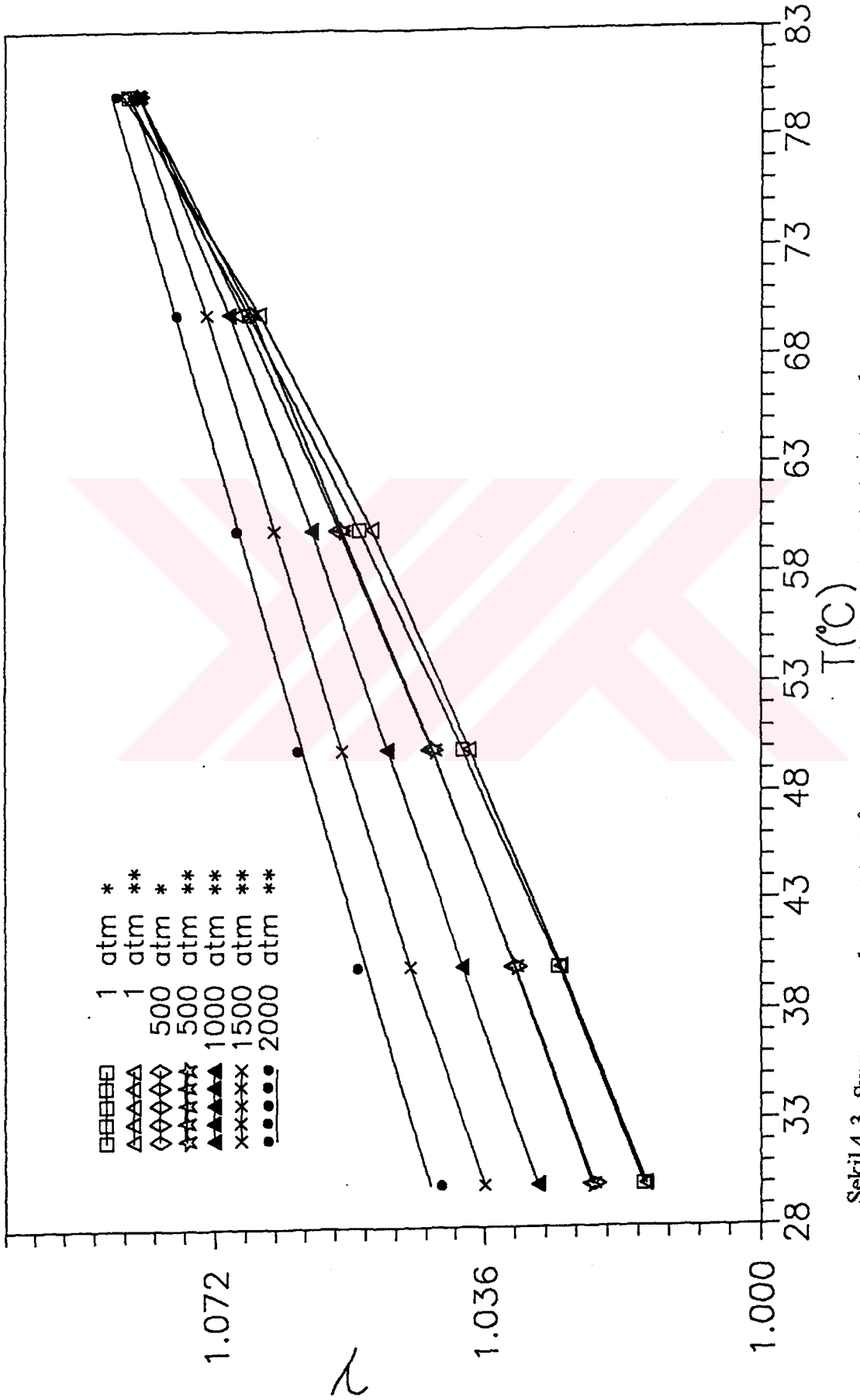




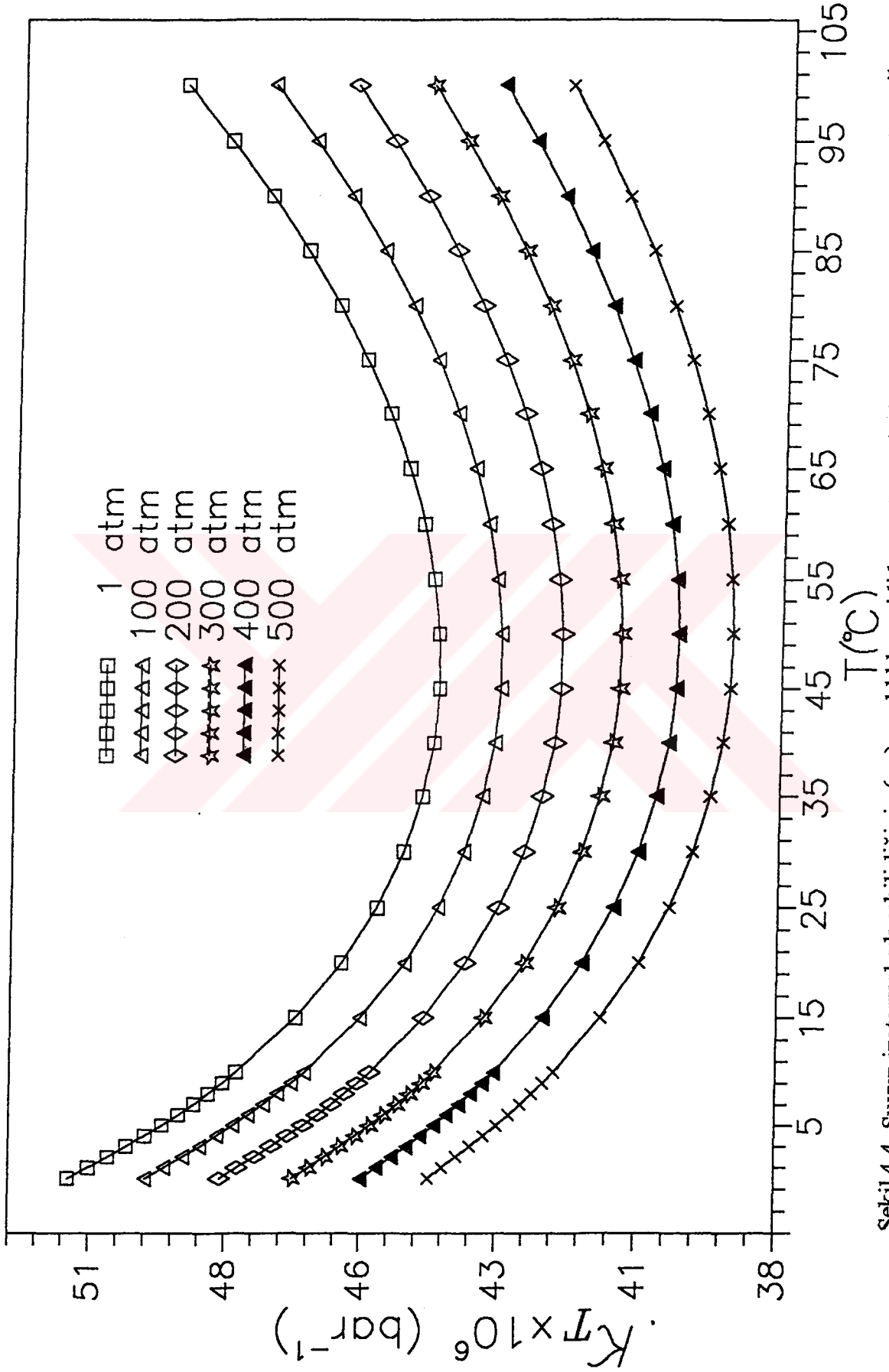
Şekil 4.1. Suyun γ oranlarının çeşitli basınçlarda sıcaklıkla değişimi.



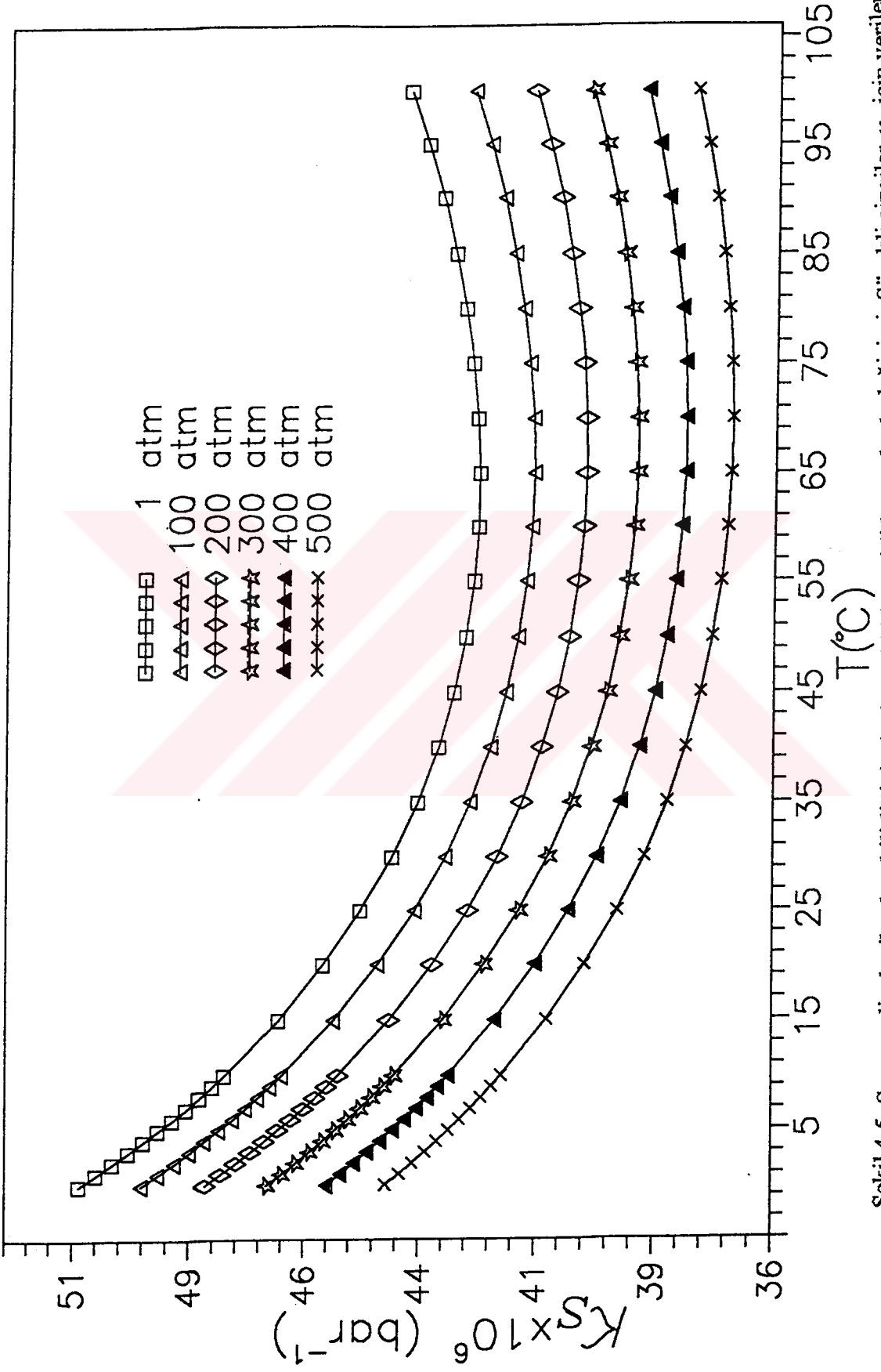
Şekil 4.2. Suyun γ oranlarının +4 °C komşuluğundaki davranışı.



Şekil 4.3. Suyun γ oranlarının 30-80 °C arasında çeşitli basınçlar için karşılaştırılması.
* : Bu çalışma; **: Vedam ve Holton, 1968.



Şekil 4.4. Suyun izotermel sıkışabilirliğinin (κ_T) sıcaklıkla, çeşitli basınçlarda değişimi. Sürekli çizgiler κ_T için verilen fit denkleminin grafiği olup eğriler üzerinde gösterilen noktalar hesaplanan κ_T değerleridir.



Şekil 4.5. Suyun adiyabatik sıkışabilirliğinin (κ_s) sıcaklıkla çeşitli basınçlarda değişimi. Sürekli çizgiler κ_s için verilen fit denkleminin grafiği olup eğriler üzerinde gösterilen noktalar hesaplanan κ_s değerleridir.

EK AÇIKLAMALAR

Ek 1.

x, y, z değişkenleri arasında $f(x, y, z) = 0$ şeklinde bir ilişki varsa,

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (\text{e1.1})$$

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad (\text{e1.2})$$

bağıntıları mevcuttur. (e1.2) ifadesi (e1.1)'de yerine yazılırsa

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (\text{e1.3})$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right] dz \quad (\text{e1.4})$$

ifadesi bulunur. x, z değişkenleri bağımsız seçilerek ve $dz = 0, dx \neq 0$ olduğu kabul edilerek (e1.4) ifadesi

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

veya

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$$

şekline dönüşür. Ya da $dx = 0$ ve $dz \neq 0$ olduğu kabul edilerek (e1.4) ifadesi

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

(e1.5)

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

olur.



KAYNAKLAR

- Alexandrov, A. A., and Larkin, D. K., 1976, *Teploenergetika*, 23 (2), 75.
- Chappuis, M. P., 1907, *Trav. Mem. Bur. Int. Poids. Mes.*, 13, D1.
- Chen, C. T., Fine, R. A., and Millero, F. J., 1977, *J. Chem. Phys.*, 66, 2142.
- Del Grosso, V. A., and Mader, C. W., 1972, *J. Acoust. Soc. Am.*, 52, 1442.
- Fine, R. A., and Millero, F.J., 1973, *J. Chem. Phys.*, 59, 5529.
- Franks, F., 1973, *Water, a Comprehensive Treatise*, vol.3, chap.10, Plenum, New York.
- Gmyrek, J., 1981, *Acustica*, 49, 253.
- Hill, P. G., 1990, *J. Chem. Ref. Data*, 19, 1233.
- Holton, G., Hagelberg, M. P., Kao, S., and Johnson, W. H., 1968, *J. Acoust. Soc. Am.*, 42, 102.
- Kell, G. S., and Whalley, E., 1975, *J. Chem. Phys.*, 62, 3496.
- Kell, G. S., 1975, *J. Chem. Eng. Data*, 20 (1), 97.
- Kell, G. S., 1967, *J. Chem. Eng. Data*, 12, 66.
- Koca, M., 1981, *Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi*, 1 (2), 26.
- Marks, G. W., 1960, *J. Acoust. Soc. Am.*, 32 (3), 327.
- Reif, F., 1987, *Fundamental of Statistical and Thermal Physics*, 19th International Edition, McGarw-Hill Book Company, p 99.
- Sato, H., Watanabe, K., Levelt Sengers, J. M. H., Gallagher, J. S., Hill, P. G., Straub,

J., and Wagner, W., 1991, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20 (5), 1023.

Sato, H., 1990, *Properties of Water and Steam*, Hemisphere Publ. Corp., p 48.

Vedam, R., and Holton, G., 1968, *J. Acoust. Soc. Am.*, 43, 108.

Wilson, W. D., 1959, *J. Acoust. Soc. Am.*, 31, 1067.

Zemansky, M. W., 1968, *Heat and Thermodynamics*, 5th Edition, McGraw-Hill Book Company, New York, p 133.

