

SPEKTROSKOPİK VERİLERDEN
YARARLANARAK TERMODİNAMİK
BÜYÜKLÜKLERİN HESAPLANMASI

Goncagül SERDAROĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

2003

T.C
CUMHURİYET ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SPEKTROSKOPİK VERİLERDEN YARARLANARAK
TERMODİNAMİK BÜYÜKLÜKLERİN HESAPLANMASI

Goncagül SERDAROĞLU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
2003

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'NE

Bu çalışma, jürimiz tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Süleyman DURMAZ

Üye: Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ

Üye: Prof. Dr. Dursun SARAYDIN

S. Durmaz
Sezai Elagöz
Dursun Saraydin

ONAY

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

01.09/2003

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Rauf AMİROV

R. Amirov

**SPEKTROSKOPİK VERİLERDEN YARARLANARAK TERMODİNAMİK
BÜYÜKLÜKLERİN HESAPLANMASI**

Goncagül SERDAROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

2003

Danışman

Prof. Dr. Süleyman DURMAZ

Bölüm-Ünvan

Kimya Bölümü-Prof .Dr

İmza

S. Durmaz

Bu tez, Cumhuriyet Üniversitesi Senatosunun 05.01.1984 tarihli toplantısında kabul edilen ve daha sonra 30.12.1993 tarihinde C.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğünce hazırlanan ve yayınlanan “Yüksek Lisans ve Doktora tez yazım Kılavuzu” adlı yönergeye göre hazırlanmıştır.

3.3.1.4. Yüksek mol kütleli bazı çok atomlu moleküllerin entropilerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular	58
3.3.2. Çok atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri	60
3.3.2.1. Çok atomlu ideal gazların istatistik yöntemlerle ısı kapasitelerinin hesaplanmasına ait bulgular	60
3.3.2.2. Çok atomlu bazı moleküllerin istatistik yöntemlerle hesaplanan dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular	61
3.3.2.3. Çok atomlu bazı moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular	63
4. TARTIŞMA ve SONUÇ	66
4.1. Tek Atomlu İdeal Gazlar	66
4.2. İki Atomlu İdeal Gazlar	67
4.3. Çok Atomlu İdeal Gazlar	69
5. KAYNAKÇA	73
6. ÖZGEÇMİŞ	76

3. BULGULAR	41
3.1. Tek Atomlu İdeal Gazlar	41
3.1.1. Tek atomlu ideal gazların istatistik yöntemlerle entropilerinin hesaplanmasına ait bulgular	41
3.1.2. Tek atomlu ideal gazların istatistik yöntemlerle ısı kapasitelerinin hesaplanmasına ait bulgular	41
3.2. İki Atomlu İdeal Gazlar	42
3.2.1. İki atomlu ideal gazların entropileri	42
3.2.1.1. İki atomlu bazı ideal gaz moleküllerinin istatistik yöntemlerle entropilerinin hesaplanmasına ait bulgular	42
3.2.1.2. İki atomlu bazı ideal gaz moleküllerinin istatistik yöntemlerle hesaplanan entropilerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular	43
3.2.1.2.1. Özdeş çekirdekliler	43
3.2.1.2.2. Farklı çekirdekliler	45
3.2.2. İki atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri	47
3.2.2.1. İki atomlu bazı ideal gaz moleküllerinin istatistik yöntemlerle ısı kapasitelerinin hesaplanmasına ait bulgular	47
3.2.2.2. İki atomlu bazı moleküllerin istatistik yöntemlerle hesaplanan dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular	49
3.2.2.2.1. Özdeş çekirdekliler	49
3.2.2.2.2. Farklı çekirdekliler	50
3.2.2.3. İki atomlu bazı moleküllerin istatistik yöntemlerle hesaplanan titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular	51
3.2.2.3.1. Özdeş çekirdekliler	51
3.2.2.3.2. Farklı çekirdekliler	52
3.3. Çok Atomlu İdeal Gazlar	53
3.3.1. Çok atomlu ideal gazların entropileri	53
3.3.1.1. Çok atomlu ideal gazların istatistik yöntemlerle entropilerinin hesaplanmasına ait bulgular	53
3.3.1.2. Çizgisel çok atomlu bazı moleküllerin entropilerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular	55
3.3.1.3. Düşük simetrlili çok bazı atomlu moleküllerin entropilerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular	56

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ	v
1. GİRİŞ	1
1.1. Genel Bilgiler	1
1.1.1. Kanonik dağılım	2
1.1.2. Boltzman dağılımı	7
1.1.3. Molekül bölüşüm fonksiyonu	11
1.1.3.1. Öteleme bölüşüm fonksiyonu	13
1.1.3.2. Dönme bölüşüm fonksiyonu	13
1.1.3.3. Titreşim bölüşüm fonksiyonu	16
1.1.3.4. Elektronik bölüşüm fonksiyonu	17
1.2. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar	21
1.3. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	25
2. YÖNTEM VE TEKNİKLER	27
2.1. Tek Atomlu İdeal Gazlar	27
2.1.1. Tek atomlu ideal gazların entropileri	27
2.1.2. Tek atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri	30
2.2. İki Atomlu İdeal Gazlar	31
2.2.1. İki atomlu ideal gazların entropileri	31
2.2.2. İki atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri	33
2.3. Çok Atomlu İdeal Gazlar	34
2.3.1. Çok atomlu ideal gazların entropileri	34
2.3.1.1. Dönme entropisi	34
2.3.1.2. Titreşim entropisi	39
2.3.2. Çok atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri	39

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Spektroskopik Verilerden Yararlanarak Termodinamik Büyüklüklerin Hesaplanması

Goncagül SERDAROĞLU

Cumhuriyet Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Süleyman DURMAZ

Bu çalışmada moleküllerin spektroskopik verileri kullanılarak, istatistik mekanik yöntemlerle termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. İlk defa Urey ve Tolman tarafından geliştirilmiş olan bu yöntem, özellikle küçük moleküllere ve büyük simetrik top moleküllere geniş çapta uygulanmıştır. Bölüşüm fonksiyonunun hesaplanması için katı döneç-harmonik salıncı yaklaşımı kullanılmıştır. Son yıllarda yaptığı bir çalışmada Levine, dönme bölüşüm fonksiyonunun hesaplanması için seri açılım önerip, iki atomlu ve küresel simetrik moleküllerin bazı termodinamik büyüklüklerini hesaplamıştır. Levine'nin bulduğu sonuçlar deneysel verilerle tam olarak uymaktadır.

Bizim bu çalışmadaki amacımız ise, Levine'nin önermiş olduğu yöntemle diğer yöntemleri, özellikle Herzberg'in önerdiği yöntemi karşılaştırmaktır. Bu amaçla bazı moleküller için entropi ve ısı kapasiteleri hesaplanmıştır. Aynı zamanda normal ve yüksek sıcaklık sınırında Levine'in seri açılım yöntemini test ettik. Küçük moleküller için bulunan sonuçlar cesaret verici olmakla beraber, büyük moleküller için katı döneç-harmonik salıncı ve ideal gaz yaklaşımlarından daha ileri gitmek gerekir.

ANAHTAR KELİMELELER: katı döneç- harmonik salıncı, istatistik mekanik, ideal gaz, spektroskopi, entropi, ısı kapasitesi.

SUMMARY

MSc Thesis

The Calculation of Thermodynamic Quantities Using Spectroscopic Data

Goncagül SERDAROĞLU

Cumhuriyet University

Graduate School of Natural

And Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Süleyman DURMAZ

In this study, using spectroscopic data of molecules, thermodynamic quantities were calculated by statistical mechanical methods. This method has been extensively applied especially to small molecules and large symmetric top molecules since it was first developed by Urey and Tolman. In most calculations the partition function has been calculated from rigid rotor- harmonic oscillator approximation. In a recent study Levine has suggested a serial expansion of rotational partition function and calculated some thermodynamic quantities of diatomic molecules and spherical top molecules. His results are in excellent agreement with experimental data.

Our main goal was to test Levine's method and compare with other approximations mainly suggested by Herzberg. For this purpose we calculated entropies and molar heat capacities of various molecules. We also tested Levine's expansion for high temperature limits and for intermediate temperatures. The result for small molecules are very encouraging but for large molecules it is necessary to go beyond the rigid rotor-harmonic oscillator approximation and ideal gas approximation.

KEY- WORDS: rigid rotor- harmonic oscillator, statistical mechanic, ideal gas, spectroscopy, entropy, heat capacity.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince; konu seçiminden hazırlanmasına kadar, gerek kaynak, gerekse ilgisinden, bilgisinden ve deneyiminden yararlandığım danışman hocam Prof. Dr. Süleyman DURMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Kaynaklarımdan yararlandığım değerli hocamız Prof. Dr. Cemal KAYA'ya çok teşekkür ederim. Kaynak taramalarımla sırasında yardımlarını esirgemeyen Arş. Gör. Bilge UZUN ve Arş. Gör. Gülay CERİT'e de teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, özellikle bilgisayar konusunda her zaman yanımda olan ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Prof Dr. Refik ÖZKAN, Prof. Dr. Sezai ELAGÖZ , Doç. Dr. Hülya YEKELER, Yrd.Doç. Dr. Ulvi ULUSOY ve Nihal DUMAN'a teşekkür ederim.

Yine, her zaman yanımda olan, moral desteklerini üzerimden esirgemeyen Dr. Erdal TOPRAKÇI, dostlarımla Arş.Gör. Ali TÜRKDOĞAN, Arş. Gör. Elvan ÖZCAN, Arş. Gör. Nihat KARAKUŞ ve Arş. Gör. Demet BAYBAŞ'a; sonsuz teşekkür ederim.

Anneme, babama ve kardeşlerime çok şey borçluyum. Tüm aileme her zaman destekledikleri ve yanımda oldukları için teşekkür ediyorum.

Goncagül SERDAROĞLU

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Kanonik sistem	3
Şekil 1.2. Çekirdekle arası uzaklığın fonksiyonu olarak, temel ve ilk uyarılmış durum için D_0 , D_e ve ϵ_2 'nin bağlı gösterimi	16
Şekil 3.1. Cl_2 , N_2 , Br_2 , F_2 ve I_2 moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi	45
Şekil 3.2. HF , HCl , HBr ve HI moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi	47
Şekil 3.3. Cl_2 , Br_2 , I_2 , F_2 ve N_2 moleküllerinin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	49
Şekil 3.4. HCl ve HF moleküllerinin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	50
Şekil 3.5. Cl_2 , Br_2 , I_2 , F_2 ve N_2 moleküllerinin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	52
Şekil 3.6. HF , HCl , HBr ve HI moleküllerinin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	53
Şekil 3.7. CO_2 , CS_2 C_2H_2 moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi	56
Şekil 3.8. SO_2 , H_2O ve H_2S moleküllerinin entropilerinin ($JK^{-1}mol^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	58
Şekil 3.9. CH_4 , C_2H_4 ve C_6H_6 ve NH_3 moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi	60
Şekil 3.10. C_2H_2 ve CH_4 moleküllerinin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	62
Şekil 3.11. CO_2 , CS_2 ve C_2H_2 moleküllerinin titreşimsel ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	63
Şekil 3. 12. SO_2 , H_2O ve H_2S moleküllerinin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	64
Şekil 3. 13. CH_4 , C_2H_4 , NH_3 ve C_6H_6 moleküllerinin titreşimsel ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	65

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. 25 °C de parafin hidrokarbonlarının entropileri	23
Çizelge 2.1. Sıcaklığın fonksiyonu olarak ilk elektronik olarak uyarılmış durumdaki F atomlarının kesri	29
Çizelge 2.2. Tek Atomlu Gazlar İçin Atomik Sabitler	30
Çizelge 2.3. İki atomlu Gazlar İçin Moleküler Sabitler	33
Çizelge 2.4. Bazı çok atomlu moleküller için moleküler sabitler	38
Çizelge 3.1. Bazı Tek Atomlu Gazların Standart Entropileri ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	41
Çizelge 3.2. Bazı Tek Atomlu Gazların Isı Kapasiteleri ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	41
Çizelge 3.3. Özdeş Çekirdekli ve Farklı Çekirdekli Bazı İki Atomlu Moleküllerin İstatistik Yöntemle Hesaplanan Standart Entropileri ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	42
Çizelge 3.4. F_2 molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	43
Çizelge 3.5. Cl_2 molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	44
Çizelge 3.6. Br_2 molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	44
Çizelge 3.7. I_2 molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	44
Çizelge 3.8. N_2 molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	45
Çizelge 3.9. HF molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	45
Çizelge 3.10. HCl molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	46
Çizelge 3.11. HBr molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	46
Çizelge 3.12. HI molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	46
Çizelge 3.13. Özdeş Çekirdekli ve Farklı Çekirdekli Bazı İki Atomlu Moleküllerin İstatistik Yöntemle Hesaplanan Isı Kapasiteleri($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	48
Çizelge 3.14. Özdeş çekirdekli bazı iki atomlu moleküllerin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	49
Çizelge 3.15. Farklı çekirdekli bazı iki atomlu moleküllerin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	50
Çizelge 3.16. Özdeş çekirdekli iki atomlu moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	51
Çizelge 3.17. Farklı çekirdekli iki atomlu moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	52
Çizelge 3.18. Bazı Çok Atomlu Moleküllerin Standart Entropileri($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	54
Çizelge 3.19. CO_2 molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	55
Çizelge 3.20. CS_2 molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi	55

Çizelge 3.21. C ₂ H ₂ molekülünün entropisinin (JK ⁻¹ mol ⁻¹) sıcaklıkla değişimi	56
Çizelge 3.22. H ₂ O molekülünün entropisinin (JK ⁻¹ mol ⁻¹) sıcaklıkla değişimi	57
Çizelge 3.23. H ₂ S molekülünün entropisinin (JK ⁻¹ mol ⁻¹) sıcaklıkla değişimi	57
Çizelge 3.24. SO ₂ molekülünün entropisinin (JK ⁻¹ mol ⁻¹) sıcaklıkla değişimi	57
Çizelge 3.25. NH ₃ molekülünün entropisinin (JK ⁻¹ mol ⁻¹) sıcaklıkla değişimi	58
Çizelge 3.26. C ₂ H ₄ molekülünün entropisinin (JK ⁻¹ mol ⁻¹) sıcaklıkla değişimi	59
Çizelge 3.27. CH ₄ molekülünün entropisinin (JK ⁻¹ mol ⁻¹) sıcaklıkla değişimi	59
Çizelge 3.28. C ₆ H ₆ molekülünün entropisinin (JK ⁻¹ mol ⁻¹) sıcaklıkla değişimi	59
Çizelge 3.29. Bazı Çok Atomlu Moleküllerin Isı Kapasiteleri (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	61
Çizelge 3.30. Çok atomlu bazı moleküllerin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	62
Çizelge 3.31. Çizgisel çok atomlu moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	63
Çizelge 3.32. Açılı çok atomlu bazı moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi	64

1. GİRİŞ

Bu çalışmada ele alınan konunun daha iyi anlaşılabilmesi için termodinamik ile istatistik mekanik arasındaki farkı kısaca açıklamak yararlı olacaktır. Termodinamik yığın halindeki maddenin özellikleriyle yani makroskopik sistemlerle ilgilenir. Termodinamikte temel amaç dengedeki makroskopik sistemin, deneyle gözlenen farklı özellikleri arasındaki matematiksel ilişkiyi bulmaktır. Maddenin sahip olduğu makroskopik özelliklerin neden böyle olduğu termodinamiğin temel ilgi alanı değildir. Termodinamikte makroskopik cisimlerin temel özellikleri, termodinamiğin temel yasaları yardımıyla elde edilir ve bulunan temel matematiksel ilişkiler çok sayıda farklı sisteme uygulanır. Bu uygulamalar termodinamik yasaların genelliği sayesinde gerçekleştirilir.

Mikroskopik bir bakış açısı olan istatistik termodinamik, klasik mekanik ve kuantum mekanik yöntemler yardımıyla uygulanır. Temel uygulama olarak maddenin termodinamik özellikleri, ya madde moleküllerinin spektroskopik yöntemlerle ölçülen verilerine ya da moleküllerin dalga fonksiyonlarından bulunan kuramsal verilerine bağlanır. İdeal gazlar gibi basit sistemlerin termodinamik özelliklerini istatistik mekanik yöntemlerle hesaplamak hem kolay hem de bulunan değerler çoğu zaman doğrudan ölçülen deney değerlerinden daha güvenilirdir. Küçük moleküller için termodinamik tablolarda verilen çoğu termodinamik büyüklükler bu yöntemle hesaplanan verilerdir.

1.1. Genel Bilgiler

İstatistik termodinamik; molekül, atom ve temel parçacıkların mikroskopik dünyasıyla, yığın halindeki maddenin makroskopik özellikleri arasında köprü görevi yapan bir bilim dalıdır. İstatistik termodinamik çoğu zaman mikroskopik davranışlardan yararlanarak makroskopik özelliklere ulaşırken, bazen de bunun tersi yönde makroskopik davranışlardan mikroskopik davranışlara ulaşmaya çalışılır. Bu yöntemle ulaşılan makroskopik özelliklerin doğruluk derecesi, kullanılan mikroskopik modelin doğruluğuna bağlıdır. Atom, molekül ve temel parçacıklarla ilgili veriler spektroskopi gibi çok güvenilir yöntemlerle elde edilir ve bulunan makroskopik termodinamik büyüklükler de oldukça güvenilirdir.

İstatistik termodinamik 1930 ve 1940'lı yıllarda yaygın olarak ideal gazların termodinamik büyüklüklerinin hesaplanmasına uygulanmıştır. Sonraki yıllarda fizik ve

kimyanın ortak pek çok alanını kapsayacak şekilde, sıvılara elektrolitik çözeltilere, metallere, polimerlere, kristallere...v.b uygulanmıştır.

İstatistik mekanikte parçacıkların enerji düzeyleri üzerinde (ya da enerji aralığında) dağılımından söz edilir. Farklı sistemler farklı dağılım gösterirler. İstatistiksel bir topluluk çok sayıda parçacıktan oluşur. Parçacık sayısı N , hacim V ve enerjisi E sabit olan bir topluluk mikrokronik topluluk olarak adlandırılır. Diğer bir deyişle N parçacıktan oluşan bir sistem mikrokronik bir sistemdir. Burada E değeri kuantum mekanik toplam enerjisidir ve sabittir. Çok sayıda parçacık için ($N \rightarrow \infty$) enerji sürekli kabul edilir. İstatistik mekanikte en çok kanonik topluluktan söz edilir. Kanonik bir topluluk N , V ve T değerlerinin sabit olduğu çok sayıda küçük sistemden oluşur. Yani kanonik bir topluluk çok sayıda izotermal kapalı sistemlerden oluşur (Hill, T.L., 1962; McQuarrie, D.A., 1973). Sistemler kendi aralarında ısı alışverişi yapar, fakat madde alışverişi yapamaz. Her bir sistem farklı enerji durumunda bulunabilir.

Çok sayıda açık sistemden oluşan topluluk, büyük kanonik dağılım olarak adlandırılır. Topluluğu oluşturan her bir sistemde V , μ , T sabittir. Diğer bir söyleyişle büyük kanonik topluluk, tümü kendi aralarında ısıl dengede olan ve fakat tümü aynı, μ , kimyasal potansiyel değerlerine sahip olabilen çok sayıda topluluktan oluşur (Kanonik sözcüğü ilk defa W. Gibbs tarafından kullanılmış ve Yunanca kural sözcüğünün karşılığıdır).

1.1.1. Kanonik dağılım

Hayali olarak, her biri N parçacığa (atom, molekül), V hacmine ve T sıcaklığına sahip N tane sistemden oluşan bir topluluk (ensemble) düşünelim. Sistemler kendi aralarında enerji alışverişi yapabilir fakat topluluk yalıtkan olarak kabul edildiği için sıcaklık sabit kalır (Yani moleküller kendi aralarında ısı alışverişi yapabilir fakat topluluk ısıl yalıtıktır). Dolayısıyla her bir sistemin enerjisi sabit değerlidir. Her bir sistem $E_1(N,T)$, $E_2(N,T)$ v.b. kuantumlu enerji durumlarında bulunabilir.

Kuantum durumu	:	1	2	3	4.....i
Enerji	:	E_1	E_2	E_3	E_4 E_i
Nufus (populasyon)	:	n_1	n_2	n_3	n_4 n_i

Herhangi bir sistemin, E_i enerji durumunda bulunma olasılığı $P_i=n_i/N$ olur. Bir enerji durumunda bulunan parçacık sayısı bir dağılım olarak adlandırılır. Kanonik topluluğun toplam enerjisi; sistemlerin, E_i enerjilerinin toplamıdır.

$$E = \sum_j n_j E_j \quad (1.1)$$

$$N = \sum_j n_j \quad (1.2)$$

1	2	3	4	5
N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T
6	7	8	9	10
N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T
11	12	13	14	15
N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T
16	17	18	19	20
N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T
21	22	23	24	25
N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T	N, V, T

Şekil 1.1. Kanonik sistem

Şekil 1.1’de kanonik dağılım şematik olarak verilmiştir. Burada kanonik sistem 25 tane mikrokanyonik sistemden oluşmuştur ve her bir mikrokanyonik sistem ısı alışverişi sonucunda ısı dengededir. Isı alışverişi sırasında kanonik sistemin toplam enerjisi değişmez.

Kanonik bir topluluk için (1.1) ve (1.2) eşitliklerine uygun çok sayıda dağılım vardır. Herhangi bir sistemin j . kuantum durumunda bulunma olasılığı, kanonik dağılım olarak,

$$P_j = \frac{n_j}{N} = \frac{e^{-\beta E_j(N,V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N,V)}} \quad (1.3)$$

eşitliği ile verilir (McQuarrie, D.A., 1973, Böl.2 ; Andrews, F.C.,1963, kesim 7, Carpenter, D. K., 1966). Ölçülebilen X gibi fiziksel büyüklüklerin ortalama değeri, ortalama değer teoremine göre P_i olasılığı yardımıyla bulunur.

$$\bar{X} = \sum_j X_j P_j \quad (1.4)$$

İleri de görüleceği gibi bu kesikli toplam bazı fiziksel büyüklükler için sürekli bir toplama dönüştürülür. Örneğin mekanik bir büyüklük olan enerjinin ortalama değeri için;

$$\bar{E} = \bar{E}(N, V, \beta) = \frac{\sum_j E_j(N, V, \beta) e^{-\beta E_j(N, V)}}{\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}} \quad (1.5)$$

olur. Termodinamik bir sistem için mekanik enerji yerine U; iç enerji olarak alınacaktır. Eşitlik (1.3)'teki $\sum_j e^{-\beta E_j(N, V)}$ toplamı; durumların toplamı (states sum) ya da kanonik bölüşüm fonksiyonu (partition function) olarak bilinir.

$$Q = \sum_j e^{-\beta E_j(N, V)} \quad (1.6)$$

Sonraki bölümlerde görüleceği gibi tüm termodinamik büyüklükler bölüşüm fonksiyonundan hesaplanır. Bu eşitliklerde $\beta = \frac{1}{kT}$ 'dir. Parantez içindeki N; parçacık sayısını, V hacmin ve β 'da sıcaklığın sabit olduğunu gösterir.

Sistemin E_j enerjisine sahip olma olasılığı, P_j bilindiğine göre ve kanonik sistemin mekanik enerjisinin ortalama değeri termodinamik iç enerjiye eşit olduğuna göre (mutlak sıfırdaki iç enerji referans alınmıştır);

$$U = \bar{E} = \frac{\sum n_j E_j}{N} \quad (1.7)$$

yazılır. Tanım gereği n_j/N , P_j almırsa;

$$U = \sum_j P_j E_j = \frac{1}{Q(N, V)} \sum_j E_j e^{-\beta E_j(N, V)} \quad (1.8)$$

bulunur.

Termodinamik bir büyüklük olan entropiyi de bölüşüm fonksiyonuna bağlayabiliriz. N tane sistemden oluşan kanonik topluluğu moleküllerin $n_1, n_2, n_3, \dots, n_j$ v.b; $E_1, E_2, E_3, \dots, E_j$ gibi farklı kuantum durumları üzerinde dağıtırsak; belli bir dağılımı çok farklı yollardan elde edebiliriz. Bu farklı dağılımların sayısı binom katsayısıyla verilir (Atkins, P.W., 1990).

$$W(n) = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} \quad (1.9)$$

En kararlı dağılım, binom katsayısının en büyük olduğu dağılımdır. Kanonik topluluğun entropisi de Boltzman formülünden bulunur.

$$S = k \ln W \quad (1.10)$$

$W(n)$ için Stirling yaklaşımı; $\ln N! = N \ln N - N$ kullanılırsa (Mermin, N.D., 1984; Castellan, G.W., 1983);

$$\ln W(n) = N \ln N - N - \sum_j n_j \ln n_j + \sum_j n_j \quad (1.11)$$

olur. $\sum_j n_j = N$ ve $\sum_j P_j = 1$ koşulundan

$$\ln W(n) = -N \sum_j P_j \ln P_j \quad (1.12)$$

bulunur. $W(n)$ 'in bu değerinden sistemin entropisi için

$$S = \frac{S}{N} = -k \sum_j P_j \ln P_j \quad (1.13)$$

elde edilir.

Tüm termodinamik büyüklükler kanonik bölüşüm fonksiyonu cinsinden yazılabilir. Eşitlik (1.6) ile verilen kanonik bölüşüm fonksiyonunun sıcaklığa göre türevi alınır

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{kT^2} \sum_j E_j e^{-E_j/kT} \quad (1.14)$$

$$kT^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = Q \sum_j P_j E_j = \sum_j E_j e^{-E_j/kT} \quad (1.15)$$

bulunur. Bu sonuç (1.8)'de kullanılırsa

$$U = kT^2 \frac{1}{Q(N, V)} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (1.16)$$

ya da

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (1.17)$$

bulunur.

Entropiyi bölüşüm fonksiyonuna bağlamak için değişik yaklaşımlar kullanılabilir (Hill, T.L., 1962; Andrews, F.C., 1963; Castellan, G.W., 1983). En basit yol, (1.3) eşitliğinin logaritmasını almaktır.

$$\ln P_j = \frac{E_j}{kT} - \ln Q \quad (1.18)$$

bu sonuç (1.13) ile birleştirilirse;

$$S = -k \left[-\frac{1}{kT} \sum_j P_j E_j - \ln Q \sum_j P_j \right] \quad (1.19)$$

elde edilir. $U = \sum_j P_j E_j$ ve $\sum_j P_j = 1$ yardımıyla

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q \quad (1.20)$$

bulunur. İç enerjinin (1.17) eşitliğindeki değeri yerine yazılırsa;

$$S = k \ln Q + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \quad (1.21)$$

olur.

Diğer termodinamik büyüklükler; S, U, T ve V'ye bağlı olduğuna göre onların kanonik bölüşüm fonksiyonu cinsindeki değerlerine daha kolay ulaşılır. Helmholtz enerjisinin genel tanımı; $A=U-TS$ olduğuna göre;

$$A = -kT \ln Q \quad (1.22)$$

bulunur. Basıncın Helmholtz enerjisi cinsinden temel tanımı;

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

olduğuna göre,

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (1.23)$$

bulunur. Aynı şekilde $H=U+PV$, $G=H-TS$ ve $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ tanımlarından;

$$H = kT \left\{ T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right\} \quad (1.24)$$

ve

$$G = -kT \left\{ \ln Q - V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right\} \quad (1.25)$$

olur. Bu eşitliklerin

$$H = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + pV, \quad G = -kT \ln Q + pV$$

yazılışları tercih edilir.

$$C_v = kT \left\{ 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_v + T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_v \right\} \quad (1.26)$$

elde edilir. Daha basit olarak $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ eşitliğinden bulunur.

Görüldüğü gibi tüm termodinamik büyüklükler kanonik bölüşüm fonksiyonuna ve kanonik bölüşüm fonksiyonu da (1.6) eşitliğindeki gibi makroskopik sistemin kuantum mekaniksel enerji durumlarına bağlıdır. Eğer bölüşüm fonksiyonunu N , V ve T 'ye bağlı olarak bulabilirsek termodinamik büyüklükleri de kuantum mekaniksel olarak molekül parametrelerine bağlayabiliriz. Akla gelecek soru N -parçacık enerji durumlarını gösteren E_j öz değerleri Schrödinger denkleminde nasıl elde edileceğidir. Genel bir yaklaşım olarak N - parçacık Schrödinger denklemi çözülemez, fakat pek çok sistem için; bir, iki, üç,... parçacık sistemine indirgenebilir

1.1.2. Boltzman dağılımı

Yukarda verilen kanonik dağılım, makroskopik sistemler için geçerli olan bir dağılımdır . Kanonik dağılımın uygulanabilmesi için N - parçacık sisteminin Schrödinger denkleminde $E_j(N,V)$ öz değerlerinin bilinmesi gerekir. Genel olarak N -parçacık Schrödinger denkleminin çözümü olanaksızdır (McQuarrie, D.A., 1973). Bunun yerine çoğu zaman sistemin toplam E enerjisinin ne kadarının j . kuantum durumundaki parçacıklardan geldiğini bilmek isteriz (Andrews, F.C., 1963). Bu sorunun cevabı N -parçacık sisteminin hamiltonian işlemcisinin tek parçacık hamiltonian işlemcilerinin toplamı olarak yazılıp yazılmayacağıdır. Önemli olan pek çok sistem için çok parçacık hamiltonian işlemcisi, tek parçacık hamiltonian işlemcilerinin toplamı, sistemin enerjisi tek parçacık enerjilerinin toplamı ve sistemin dalga fonksiyonu da tek parçacık dalga fonksiyonlarının çarpımı olarak yazabiliriz. Bu yaklaşım yardımıyla çok parçacık bölüşüm fonksiyonunu tek parçacık bölüşüm fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazabiliriz. Aynı şekilde birden fazla serbestlik derecesine sahip olan çok atomlu moleküllerin bölüşüm fonksiyonunu tüm serbestlik derecelerinin (öteleme, dönme, titreşim, elektronik, nükleer) bölüşüm fonksiyonlarının çarpımı olarak yazabiliriz.

Son eşitlikler parçacıkların spin durumlarına göre şekillenir. Fermiyonlar için N -parçacık dalga fonksiyonu özdeş parçacıkların yer değiştirmelerine göre antisimetrik (spinleri $\frac{1}{2}$ 'nin tek katları) olmalıdır. Bu türden parçacıklar Fermi-Dirac istatistiğine

uyarlar. Bozonların (spinleri $\frac{1}{2}$ 'nin çift katları) dalga fonksiyonu çok parçacık yer değiştirmelerine göre simetrik olmalıdır. Bu türden parçacıklar Bose- Einstein istatistiğine uyarlar. Normal koşullarda (yeterince yüksek sıcaklıklarda) her iki dağılım yasası da daha basit olan Boltzman dağılımına yaklaşır (McQuarrie, D.A., 1973).

Bu çalışmada farklı istatistikleri tartışmayacağız, daha çok belli bir dağılımı (Boltzman dağılımı) kullanarak molekül bölüşüm fonksiyonlarını ve dolayısıyla termodinamik büyüklükleri hesaplayacağız.

Bağımsız parçacıklardan oluşan (seyreltik gaz ya da yüksek sıcaklık sınırı) N- parçacıklı bir sistemin ε_j kuantum durumunda n_j parçacığın bulunma olasılığı (diğer bir deyişle her bir kuantum durumu sistemin toplam E enerjisine ne kadar katkıda bulunur) üstel dağılım olarak (Andrews, F.C., 1963, Atkins, P.W., 1990, Moore, W. J., 1972)

$$P_j(\varepsilon_j) = \frac{e^{-\beta \varepsilon_j}}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}} \quad (1.27)$$

ile verilir. Bu eşitlik Boltzman dağılımı ve $e^{-\beta \varepsilon_j}$ de Boltzman faktörüdür. Kanonik dağılımda olduğu gibi bu eşitliğin paydasındaki toplam tek parçacık bölüşüm fonksiyonudur.

$$q = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} = \sum_j e^{-\varepsilon_j/kT} \quad (1.28)$$

Söz konusu parçacıklar eğer molekülse, q ; molekül bölüşüm fonksiyonudur. Boltzman dağılımının çok iyi bilinen basit bir uygulaması uyarılmışlık enerji düzeyinde bulunan n_1 parçacığın (uyarılmış), ε_0 enerji düzeyinde bulunan n_0 parçacığa oranını hesaplamaktır.

$$\frac{n_1}{n_0} = e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT} \quad (1.29)$$

Eğer ε_j enerji düzeyi birden fazla dalga fonksiyonunun enerjisine karşılık geliyorsa bu durumlara yozlaşmışlık (katlılık) denir. Üst üste gelen durumların sayısı g_j ise (katlılık) Boltzman dağılımı;

$$P_j = \frac{n_j}{N} = \frac{g_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} \quad (1.30)$$

olur. Bu son eşitlik Boltzman dağılımının en genel şeklidir. Ortalama değerler kanonik dağılımdaki gibi hesaplanır (Moore, W. J., 1972).

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sum_j N_j \varepsilon_j}{N} = \frac{\sum_j g_j \varepsilon_j e^{-\varepsilon_j/kT}}{\sum_j g_j e^{-\varepsilon_j/kT}} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (1.31)$$

Boltzman dağılımı yardımıyla makroskopik bir sistemin (kanonik topluluk) bölüşüm fonksiyonunu sistemlerin bölüşüm fonksiyonlarına bağlayabiliriz. Bunu yapmak için ayırtedilebilir ve ayırtedilemez özdeş parçacıklar kavramını kısaca açıklamak gerekir (Hill, T. L., 1962). Eğer sistem N tane etkileşmeyen molekülden ya da alt sistemden oluşuyorsa hamiltonian işlemcisi bağımsız moleküllerin hamiltonian işlemlerinin (tek molekül için farklı serbestlik derecelerinin hamiltonian işlemcilerinin) toplamıdır.

$$\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b + \hat{H}_c + \dots \quad (1.32)$$

$\hat{H}_a, \hat{H}_b, \dots$ v.b işlemcilerinin öz değerleri ve öz fonksiyonları; $\varepsilon_a, \varepsilon_b, \dots$ v.b ve Ψ_a, Ψ_b, \dots olsun öz değer eşitliği gereği;

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1.33)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= (\hat{H}_a + \hat{H}_b + \dots)\Psi_a \Psi_b \dots \\ &= \Psi_b \Psi_c \dots \hat{H}_a \Psi_a + \Psi_a \Psi_c \dots \hat{H}_b \Psi_b + \dots \\ &= \Psi_b \Psi_c \dots \varepsilon_a \Psi_a + \Psi_a \Psi_c \dots \varepsilon_b \Psi_b + \dots \\ &= (\varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c + \dots)\Psi_a \Psi_b \Psi_c \dots \end{aligned} \quad (1.34)$$

Her zaman olduğu gibi etkileşmeyen parçacıklardan oluşan sistemin toplam enerjisi tek parçacık enerjilerinin toplamıdır.

$$\bar{E} = \varepsilon_a + \varepsilon_b + \varepsilon_c + \dots \quad (1.35)$$

Yani N- parçacık Schrödinger denklemi yerine tek ya da birkaç parçacık Schrödinger denklemini çözmek yeterlidir (Andrews, F.C., 1963). N- parçacık bağımsız enerji durumlarını ε_j^a ile göstereyim. Burada J=1, 2, 3.. kuantum durumlarını ve a, b, c,.. ise ayırtedilebilen parçacıkları gösterir. Böyle bir sistem için kanonik bölüşüm fonksiyonu;

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \sum_j e^{-E_j/kT} = \sum_{i,j,k} e^{-(\varepsilon_i^a + \varepsilon_j^b + \varepsilon_k^c + \dots)/kT} \\ &= \left(\sum_i e^{-\varepsilon_i^a/kT} \right) \left(\sum_j e^{-\varepsilon_j^b/kT} \right) \left(\sum_k e^{-\varepsilon_k^c/kT} \right) \dots \\ &= q_a q_b q_c \dots \end{aligned} \quad (1.36)$$

burada q_a, q_b, \dots parçacıklarının (molekül) bölüşüm fonksiyonudur.

$$q(N, T) = \sum_i e^{-\varepsilon_i / kT} \quad (1.37)$$

ayrıt edilebilir N- parçacık sisteminin kanonik bölüşüm fonksiyonu tek- parçacık bölüşüm fonksiyonlarının çarpımından bulunur. Sabit hacim ve sabit sıcaklık termodinamik koşullarında tek- parçacık (moleküler) bölüşüm fonksiyonu yalnızca parçacığın enerjisine bağlıdır. Çoğu sistemler için ε_i molekülün kuantum durumlarının enerjisidir. Eğer etkileşmeyen (bağımsız) özdeş parçacıklar AYIRT EDİLEBİLİR parçacıklarsa;

$$q_a = q_b = \dots = q \text{ ve}$$

$$Q = q^N \text{ (ayrıt edilebilir)} \quad (1.38)$$

olur. Yukarıdaki tanıma bakılırsa “ özdeş ve ayrıt edilebilir parçacıklar “ deyiminde bir zıtlık vardır. Genelde özdeş ve konumları sabit olmayan parçacıklar ayrıt edilemez parçacıklardır. Fakat kusursuz bir kristalde her birim hücredeki atomun konumu sabittir. Konum bakımından birim hücreler ayrıt edilebildiğine göre birim hücrelerde sabit noktadaki atomlarda özdeş ve ayrıt edilebilir atomlardır (McQuarrie, D.A., 1973).

Tek bir molekülün toplam Hamiltonian işlemcisi farklı serbestlik derecelerinin (öteleme, dönme, titreşim, elektronik) hamiltonian işlemcilerinin toplamı şeklinde yazılabilirse, molekül bölüşüm fonksiyonu;

$$q = q_o q_d q_{it} q_{el} \quad (1.39)$$

şeklinde yazılır. Bu sonuç Born-Oppenheimer yaklaşımının geçerli olduğu sistemler için geçerlidir.

$$q_o = \sum_j e^{-\varepsilon_j^o / kT} \quad (1.40)$$

Diğer yandan N tane bağımsız (etkileşmeyen) ve özdeş molekülden oluşan bir gazın molekülleri (moleküler arası etkileşimin zayıf olduğu sıvı molekülleri de) ayrıt edilemez moleküllerdir. Bu durumda N- parçacık sisteminin enerjisi;

$$E_{i,j,k,l,\dots} = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \dots \quad (1.41)$$

ve bölüşüm fonksiyonu

$$Q(N, V, T) = \sum_{i,j,k,l,\dots} e^{-(\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_k + \dots) / kT} \quad (1.42)$$

olur. Moleküller özdeş olduğuna göre bu toplamı i, j, k, l, ... Üzerindeki farklı toplamlar gibi yürütülemez. Çünkü eğer, $\varepsilon_i = \varepsilon_j$ alınrsa fermiyon tipi iki parçacığı aynı enerji durumuna yerleştirilmiş olur. Dolayısıyla iki ya da daha fazla indisin aynı olduğu durumları ayıklamak gerekir. Bunların sayısı N! bulunur. Aynı şekilde eğer parçacıklar

boson parçacıklar ise $\varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_j + \varepsilon_j + \dots$ durumu ve $\varepsilon_j + \varepsilon_i + \varepsilon_j + \varepsilon_j + \dots$ v.b durumların tümü özdeştir ve yalnızca bir defa alınmalıdır. Yine bu şekilde eşit enerjili durumların sayısı $N!$ bulunur. Bu özdeş dağılımları ayıklamak için (1.38) eşitliği ile verilen Q eşitliğini $N!$ faktörüne bölmek gerekir.

$$Q = \frac{1}{N!} q^N \quad (\text{ayırteçilemez parçacıklar}) \quad (1.43)$$

burada q ; eşitlik (1.37)'de verildiği gibidir. İdeal gaz sistemleri için her bir serbestlik derecesine karşılık gelen bölüşüm fonksiyonu (q_{δ} , q_d , q_{tit} , q_{el}) molekülün spektroskopik büyüklüklerine bağlanır ve dolayısıyla termodinamik büyüklükler spektroskopik verilerden hesaplanır.

1.1.3. Molekül bölüşüm fonksiyonu

İdeal bir gazın enerjisi molekül enerjilerinin toplamı ve kanonik bölüşüm fonksiyonu da Q ise molekül bölüşüm fonksiyonu q 'ya bağlıdır. $Q = \frac{q^N}{N!}$ ile verilir.

N Avogadro sayısı mertebesinde olduğuna göre, $10^{23}!$ değeri ancak Stirling yaklaşımıyla hesaplanabilir. Termodinamik fonksiyonlarda $\ln Q$ yer aldığına göre,

$$\ln Q = N \ln q - \ln N! \cong N \ln q - N \ln N - N \quad (1.44)$$

olur. Bir r kuantum durumunda bulunan ideal gazın molekül bölüşüm fonksiyonu

$q = \sum_r e^{-\varepsilon_r/kT}$ olarak yazılmıştır. r kuantum durumundaki molekülün toplam enerjisi,

öteleme enerjisi ε_{δ} , dönme enerjisi ε_d , titreşim enerjisi ε_{tit} ve elektronik enerjisi ε_{el} toplamıdır.

$$\varepsilon_r = \varepsilon_{\delta,s} + \varepsilon_{d,t} + \varepsilon_{tit,v} + \varepsilon_{el,u} \quad (1.45)$$

Burada s , t , v ve u indisleri ilgili serbestlik dereceleri üzerindeki toplamları gösterir.

$$\begin{aligned} q &= \sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} = \sum_s \sum_t \sum_v \sum_u e^{-\beta(\varepsilon_{\delta,s} + \varepsilon_{d,t} + \varepsilon_{tit,v} + \varepsilon_{el,u})} \\ &= \sum_s e^{-\beta \varepsilon_{\delta,s}} \sum_t e^{-\beta \varepsilon_{d,t}} \sum_v e^{-\beta \varepsilon_{tit,v}} \sum_u e^{-\beta \varepsilon_{el,u}} \end{aligned}$$

$$q = q_{\delta} q_d q_{tit} q_{el} \quad (1.46)$$

molekül bölüşüm fonksiyonunun logaritması,

$$\ln q = \ln q_{\delta} + \ln q_d + \ln q_{\text{tit}} + \ln q_{\text{el}} \quad (1.47)$$

bulunur.

$$q_{\delta} = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_{\delta,s}}, \quad q_d = \sum_t e^{-\beta \varepsilon_{d,t}},$$

$$q_{\text{tit}} = \sum_v e^{-\beta \varepsilon_{d,v}}, \quad q_{\text{el}} = \sum_u e^{-\beta \varepsilon_{d,u}} \quad (1.48)$$

Dolayısıyla da kanonik bölüşüm fonksiyonu;

$$\ln Q = N(\ln q_{\delta} + \ln q_d + \ln q_{\text{tit}} + \ln q_{\text{el}}) - N(\ln N - 1) \quad (1.49)$$

olur. Termodinamik iç enerji $U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{V,N}$ olduğuna göre, son eşitliğin diferansiyelden

$$U = NkT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln q_{\delta}}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{d \ln q_d}{dT} \right) + \left(\frac{d \ln q_{\text{tit}}}{dT} \right) + \left(\frac{d \ln q_{\text{el}}}{dT} \right) \right] \quad (1.50)$$

$$U = U_{\delta} + U_d + U_{\text{tit}} + U_{\text{el}}$$

bulunur ve

$$U_{\delta} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\delta}}{\partial T} \right)_V, \quad U_d = NkT^2 \left(\frac{d \ln q_d}{dT} \right),$$

$$U_{\text{tit}} = NkT^2 \left(\frac{d \ln q_{\text{tit}}}{dT} \right), \quad U_{\text{el}} = NkT^2 \left(\frac{d \ln q_{\text{el}}}{dT} \right) \quad (1.51)$$

Aynı yolla (1.20) ve (1.49) eşitliklerinden entropi için

$$S = S_{\delta} + S_d + S_{\text{tit}} + S_{\text{el}} \quad (1.52)$$

$$S_{\delta} = \frac{U_{\delta}}{T} + Nk \ln q_{\delta} - Nk(\ln N - 1), \quad S_d = \frac{U_d}{T} + Nk \ln q_d,$$

$$S_{\text{tit}} = \frac{U_{\text{tit}}}{T} + Nk \ln q_{\text{tit}} \quad (1.53)$$

bulunur. İlerde görüleceği gibi S_{el} yalnızca elektronik durumun katlılığına bağlıdır. Bu çalışmada yalnızca entropi ve ısı kapasitesi değerleri ile ilgileneceğiz. $\ln Q$ 'nun kısmi diferansiyelleri (1.26)'da yerine konulursa C_v (ısı kapasitesi) için gerekli eşitlik

bulunabilir. Fakat $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}$ olduğuna göre bunu yazmaya gerek yoktur. Molekül

bölüşüm fonksiyonları $q_{\delta}, q_d, q_{\text{tit}}$ ve q_{el} tek tek molekülün ilgili serbestlik derecesinin

spektroskopik enerjisine ve molekül sabitlerine bağlanarak yukarıdaki eşitliklerde verilen termodinamik büyüklükler için gerekli eşitlikler elde edilir.

1.1.3.1. Öteleme bölüşüm fonksiyonu

Öteleme bölüşüm fonksiyonu $q_{\delta} = \sum_s e^{-\beta \epsilon_{\delta,s}}$ olarak verilmişti. Öteleme

hareketinin enerjisi, kenarları a, b, c olan bir potansiyel kuyusu için;

$$\epsilon_{\delta} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) \quad (1.54)$$

olduğuna göre,

$$q_{\delta} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\left(\beta h^2 / 8m \right) \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right)} \quad (1.55)$$

olur. Çok sayıda enerji düzeyi düşünülürse enerji aralıkları, $\Delta \epsilon_{\delta,s} \ll kT$ ve kesikli toplam sürekli bir toplama dönüşür.

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\left(\beta h^2 / 8ma^2 \right) n_x^2} = \int_0^{\infty} e^{-\left(\beta h^2 / 8ma^2 \right) n_x^2} dn_x = \frac{1}{2} \left[\frac{8 \Pi m k T}{\beta h^2} \right]^{1/2} a \quad (1.56)$$

aynı sonuç n_y ve n_z içinde yazılırsa ve $V=abc$ alınırsa

$$q_{\delta} = \left[\frac{2 \Pi m k T}{h^2} \right]^{3/2} V \quad (1.57)$$

bulunur (Canepa, C., 2001). Burada $\Lambda = \left[\frac{h^2}{2 \Pi m k T} \right]^{1/2}$ alınarak bölüşüm fonksiyonu

genellikle

$$q_{\delta} = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (1.58)$$

yazılır. V, ideal gaz denkleminde ($PV = NkT$) bulunur.

1.1.3.2. Dönme bölüşüm fonksiyonu

Katı döneç yaklaşımıyla iki atomlu bir molekülün kuantum mekanik enerji düzeyleri;

$$E_j = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1)$$

şeklinde verilir. Genellikle molekülün spektroskopik sabiti $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \left(\bar{B} = \frac{B}{hc} \right)$ alınır

ve enerji eşitliği

$$E_J = BJ(J+1)$$

yazılır. J kuantum sayısı, kuantumlama eksenini üzerinde $M_J = 2J+1$ değerini aldığı için, dönme enerji düzeyleri $g_J = 2J+1$ katlıdır. Dolayısıyla farklı iki atomdan oluşan iki atomlu bir molekülün dönme bölüşüm fonksiyonu

$$q_d = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta BJ(J+1)} \quad (1.59)$$

olur. Dönme karakteristik sıcaklığı $\theta_d = \frac{B}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2 k I}$ eşitliği ile tanımlanır. Normal sıcaklıklarda θ_d/T çok küçüktür. Dolayısıyla yüksek sıcaklıklarda toplam yerine integral alınabilir.

$$q_d = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\theta_d J(J+1)/T} dJ = \int_0^{\infty} e^{-\theta_d J(J+1)/T} d[J(J+1)]$$

$$q_d = \frac{T}{\theta_d}, \quad \theta_d \ll T \quad (1.60)$$

bulunur. $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ olduğuna göre

$$q_d = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2} \quad (1.61)$$

farklı çekirdekli iki atomlu moleküller için dönme bölüşüm fonksiyonu bulunur. Özdeş çekirdekli iki atomlu moleküller için merkezden yansıma simetrisini de hesaba katmak gerekir. İster iki atomlu olsun isterse çok atomlu olsun bir molekülün dönme simetri sayısı, molekülün sahip olduğu dönme simetri eksenlerinin sayısına birim eleman eklenerek bulunur. Uygulamada en kolay yol, molekülün ait olduğu simetri nokta grubunun karakter tablosuna bakıp dönme simetri eksenlerini saymaktır. Özdeş çekirdekli iki atomlu bir molekülün ($D_{\infty h}$ grubu) bir tane simetri dönme eksenini vardır ve birim eleman eklenirse $\sigma = 2$ alınır. Farklı çekirdeklerden oluşan iki atomlu bir molekülün

($C_{\infty V}$ grubu) dönme simetri eksenini yoktur ve $\sigma=1$ olur. Dolayısıyla iki atomlu moleküllerin dönme bölüşüm fonksiyonu

$$q_d \cong \frac{8\Pi^2 k I T}{\sigma h^2} \cong \frac{T}{\sigma \Theta_d} \quad (1.62)$$

yazılır. Düşük sıcaklıklarda ya da yüksek Θ_d değerleri için (1.56) eşitliği Euler-Maclaurin toplama yöntemiyle hesaplanır (Herzberg, G., 1964, Cilt.II, Stripp, K.F. ve Kirkwood, J. G., 1951).

$$q_d = \frac{T}{\sigma \Theta_d} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_d}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_d}{T} \right)^2 + \dots \right\} \quad (1.63)$$

Çok atomlu moleküllerin her üç eksene göre dönme hareketi farklı olacağına göre üç eksene göre tanımlanan I_A , I_B , I_C eylemsizlik momentleri cinsinden dönme bölüşüm fonksiyonu,

$$q_d = \frac{\Pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\Pi^2 I_A k T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\Pi^2 I_B k T}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\Pi^2 I_C k T}{h^2} \right)^{1/2} \quad (1.64)$$

yazılır. Molekülün her dönme eksenine göre bir dönme sabiti ve her dönme sabitine bağlı bir karakteristik dönme sıcaklığı tanımlanır.

$$A = \frac{h}{8 \Pi^2 I_A c} ; B = \frac{h}{8 \Pi^2 I_B c} ; C = \frac{h}{8 \Pi^2 I_C c} \quad (1.65)$$

Buna göre üç karakteristik dönme sıcaklığı,

$$\Theta_A = \frac{h^2}{8 \Pi^2 I_A k} ; \Theta_B = \frac{h^2}{8 \Pi^2 I_B k} ; \Theta_C = \frac{h^2}{8 \Pi^2 I_C k} \quad (1.66)$$

olur. Karakteristik dönme sıcaklıklarına göre çok atomlu moleküllerin dönme bölüşüm fonksiyonu,

$$q_d = \frac{\Pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \quad (1.67)$$

bulunur.

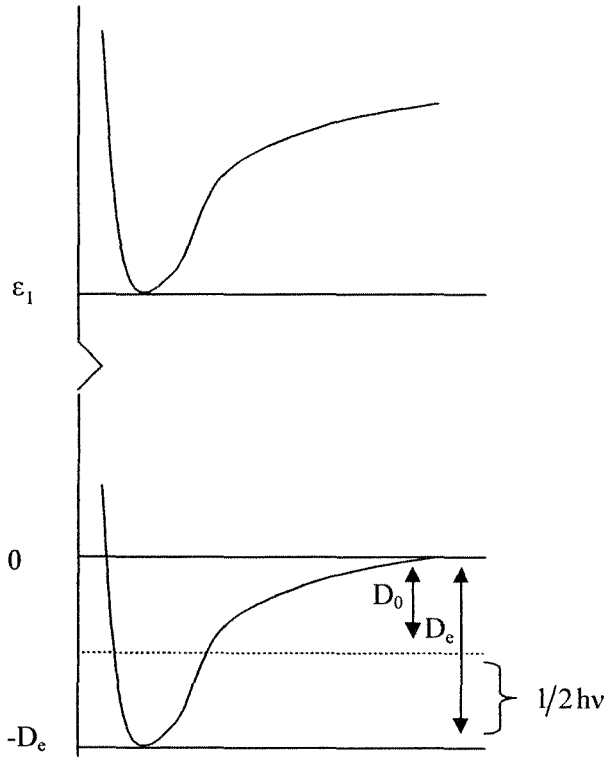
1.1.3.3. Titreşim bölüşüm fonksiyonu

İki atomlu ve çok atomlu moleküllerin potansiyel minimumu civarındaki titreşim hareketleri yaklaşık harmonik olarak kabul edilir. Dolayısıyla potansiyel minimumu

civarında enerji aralıkları $h\nu$ olur. Eğer uyarılmış yüksek enerji düzeylerinde moleküller bulunuyorsa (yüksek sıcaklık sınırı) bölüşüm fonksiyonu hesaplanırken anharmonik düzeltmede göz önüne alınmalıdır. Çoğu amaçlar için yaklaşım olarak harmonik yaklaşım yeterlidir. Çünkü moleküllerin büyük bir kısmı alt enerji düzeylerinde bulunur. Bu kabul ile iki atomlu bir molekülün titreşim enerji düzeyleri

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu, n=0, 1, 2, \dots \quad (1.68)$$

yazılır. Bölüşüm fonksiyon hesaplanırken titreşim enerjisi, potansiyel minimuma göre değil temel titreşim enerji düzeyine ($n=0$) göre hesaplanır. Molekülün bağ ayrışma enerjisi D_e değil D_0 alınmış olur.



Şekil 1.2. Çekirdekler arası uzaklığın fonksiyonu olarak, temel ve ilk uyarılmış durum için D_0 , D_e ve ε_1 'nin bağlı gösterimi

Şekil 1.2'den de görüleceği gibi enerji aralıkları $\varepsilon_n = nh\nu$ olur. Dolayısıyla iki atomlu moleküller için titreşim bölüşüm fonksiyonu,

$$q_{\text{tit}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h\nu} \quad (1.69)$$

olur. Bu geometrik bir toplamdır. Eğer sıcaklık çok yüksek değilse $\beta h\nu \gg 1$ olur. $x = e^{-\beta h\nu}$

ve $\sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + \dots$ yazılırsa, $x \ll 1$ sınırında $\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots$

hatırlanır,

$$q_{\text{tit}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n h \nu} \cong \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu}} \quad (1.70)$$

bulunur. Karakteristik titreşim sıcaklığı $\Theta_{\text{tit}} = \frac{h\nu}{k}$ olarak tanımlanır,

$$q_{\text{tit}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\text{tit}}/T}} \quad (1.71)$$

yazılır.

Çok atomlu bir molekülün titreşim serbestlik dereceleri $3N-6$ (çizgisel moleküller için $3N-5$) olduğuna göre

$$\varepsilon_{n_j} = \sum_{j=1}^{3N-6} n_j h \nu_j \quad n_j = 0, 1, 2, \dots \quad (1.72)$$

olur. Çok atomlu bir molekülün her titreşim modu termodinamik büyüklüklere bağımsız olarak katkı yapar. Dolayısıyla çok atomlu moleküllerin titreşim bölüşüm fonksiyonu, titreşim serbestlik derecelerinin bölüşüm fonksiyonlarının çarpımı olarak elde edilir.

$$q_{\text{tit}} = \prod_{j=1}^{3N-6} \left\{ \frac{1}{\left(1 - e^{-\Theta_{n_j}/T} \right)} \right\} \quad (1.73)$$

Çizgisel moleküller için çarpım $3N-5$ titreşim serbestlik dereceleri üzerinden alınır.

1.1.3.4. Elektronik bölüşüm fonksiyonu

Elektronik bölüşüm fonksiyonu, elektronik enerji düzeyleri üzerinde toplam şeklinde yazılır.

$$q_{\text{el}} = \sum_i g_{\text{el},i} e^{-\beta \varepsilon_{\text{el},i}} \quad (1.74)$$

burada $g_{\text{el},i}$ ilgili düzeyin katlılığını ve $\varepsilon_{\text{el},i}$ 'de o düzeyin enerjisini gösterir. Temel durum enerjisi $\varepsilon_{\text{el},i} = 0$ alınırsa elektronik bölüşüm fonksiyonu,

$$q_{el} = g_{el,0} + g_{el,1} e^{-\varepsilon_{el,1}/kT} + \dots \quad (1.75)$$

olur. Eğer temel elektronik durum potansiyel enerjisi derinliği D_e ile gösterirsek, temel durum elektronik enerjisi $-D_e$ olur. D_e , temel durum bağ ayrışma enerjisine ($D_0 = D_e - \frac{1}{2} h\nu$) bağlıdır. D_e , D_0 ve $\varepsilon_{el,2}$ ilişkisi Şekil 1.2'de gösterilmiştir (McQuarrie, D.A., 1973, s.96). Termodinamik çizelgelerde moleküllerin bağ ayrışma enerjileri D_0 verildiği için referans nokta $n=0$ enerji durumu seçildiğini tekrar belirtelim.

Elektronik bölüşüm fonksiyonu kuantum durumları üzerindeki toplam yerine enerji düzeyleri üzerinde toplam alınarak bulunur. Eğer uyartılmış durumların elektronik enerjisi kT değerinden çok büyükse termodinamik büyüklükler hesaplanırken elektronik bölüşüm fonksiyonu, $g_{el,0}$ (temel elektronik durumun katlılığı) olarak alınır. Moleküllerde bulunan bir tek istisnası vardır o da NO molekülüdür. NO molekülün temel elektronik durumu $^2\Pi_{1/2}$ ile ilk uyartılmış elektronik durumu $^2\Pi_{3/2}$ enerji aralığı $\Delta E = 0.014 \text{ kJmol}^{-1}$ 'dir. Dolayısıyla bu molekül için $q_{el} = 2 + 2e^{-\beta\Delta E}$ alınmalıdır. Diğer bir istisna yüksek sıcaklıklarda O_2 molekülüdür. 1500 K'den daha yüksek sıcaklıklarda molekülün bölüşüm fonksiyonu, temel durum ve ilk uyartılmış durum üzerinden toplam alınarak bulunur.

Atomların temel elektronik düzeyine yakın uyartılmış elektronik düzeyleri yoksa, elektronik bölüşüm fonksiyonu temel enerji düzeyinin katlılığı, $g_{el,0}$ olarak alınır. Bu tür atomlarda iç enerji, entalpi ve C_p değerlerine elektronik katkı sıfırdır (sabitin türevi sıfırdır). Atomun entropisine elektronik katkı $S_{el}^0 = R \ln g_{el,0}$ olur. Eğer atomun temel enerji düzeyine yakın olan enerji düzeyleri varsa (enerji aralığı kT değerinden küçükse) elektronik bölüşüm fonksiyonu (1.75) eşitliğinden bulunur. Bu tür atomlar için elektronik entropi

$$S_{el}^0 = R \ln(g_{el,0} + g_{el,1} e^{-\varepsilon_{el,1}/kT} + \dots) \quad (1.76)$$

toplamından bulunur.

Yüksek sıcaklıklarda atomun entropisi $S_{el}^0 = R \ln(g_{el,0} + g_{el,1} + g_{el,2} + \dots)$ değerine yaklaşır.

İki atomlu moleküllerin elektronik bölüşüm fonksiyonu hesaplanırken enerji molekülü oluşturan atomların mutlak sıfırda ideal gaz durumu referans alınır. Bu işlem yapılıncı molekülün hesaplanan termodinamik büyüklükleri, molekül ve molekülü

oluşturan atomların aynı referans durumuna göre hesaplanmış olur. Buna göre molekülün temel elektronik durumunun enerjisi, $-D_0$ (sıfır enerji referans noktasına göre $-D_e$) ve ilk uyarılmış durumun enerjisi, $-D_e + \varepsilon_{el,1}$ olur. İki atomlu moleküllerin D_0 bağ ayrışma enerjisi spektroskopik yöntemlerle bulunur ve çok atomlu moleküller için kalorimetrik yöntemlerle bulunan atomlaşma enerjisidir (toplam bağ enerjisi). Dolayısıyla molekülün elektronik bölüşüm fonksiyonu

$$\begin{aligned} q_{el} &= g_{el,0} e^{D_0/kT} + g_{el,1} e^{(D_0 - \varepsilon_{el,1})/kT} \\ &= e^{D_0/kT} (g_{el,0} + g_{el,1} e^{-\varepsilon_{el,1}/kT} + \dots) \end{aligned} \quad (1.77)$$

bulunur. Bu yaklaşımla D_0 , sıfır enerji referans noktası olarak seçileceğinden entropi (1.76) eşitliğinden hesaplanır.

Tüm serbestlik dereceleri için elde edilen bölüşüm fonksiyonları $q = q_\delta q_d q_{it} q_{el}$ çarpımında yerine konulursa, iki atomlu ve çizgisel moleküller için molekül bölüşüm fonksiyonu

$$q = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{T}{\sigma \Theta} \left\{ \prod_{J=1}^{3N-5} \frac{1}{\left(1 - e^{-\Theta_{it,J}/T} \right)} \right\} g_{el,0} e^{D_0/kT} \quad (1.78)$$

bulunur. Aynı yolla çok atomlu moleküllerin bölüşüm fonksiyonu,

$$q = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{\Pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \left\{ \prod_{J=1}^{3N-6} \frac{1}{\left(1 - e^{-\Theta_{it,J}/T} \right)} \right\} g_{el,0} e^{D_0/kT} \quad (1.79)$$

olur. Molekül bölüşüm fonksiyonunun (1.78)'deki değeri, iç enerji, entropi ve C_v eşitliklerinde yerine konursa iki atomlu ve çok atomlu çizgisel moleküller için

$$U = \frac{3}{2} RT + \frac{2}{2} RT + RT \sum_{J=1}^{3N-5} \left[\left(\frac{\Theta_{it,J}}{2T} \right) + \left(\frac{\Theta_{it,J}/T}{e^{\Theta_{it,J}/T} - 1} \right) \right] - ND_0 \quad (1.80)$$

$$C_v = \frac{3}{2} R + \frac{2}{2} R + R \sum_{J=1}^{3N-5} \left[\left(\frac{\Theta_{it,J}}{T} \right)^2 \left(\frac{e^{\Theta_{it,J}/T}}{\left(e^{\Theta_{it,J}/T} - 1 \right)^2} \right) \right] \quad (1.81)$$

$$S = R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e^{5/2}}{N} \right] + R \ln \left(\frac{T e}{\sigma \Theta_d} \right) +$$

$$R \sum_{j=1}^{3N-5} \left(\left(\frac{\Theta_{\text{tit},j}/T}{e^{\Theta_{\text{tit},j}/T} - 1} \right) - \ln \left(1 - e^{-\Theta_{\text{tit},j}/T} \right) \right) + R \ln g_{\text{el},0} \quad (1.82)$$

$$PV = RT \quad (1.83)$$

bulunur. Aynı şekilde (1.79)'deki bölüşüm fonksiyonu iç enerji, entropi ve C_v eşitliklerinde kullanılırsa çok atomlu moleküller için,

$$U = \frac{3}{2} RT + \frac{3}{2} RT + RT \sum_{j=1}^{3N-6} \left[\left(\frac{\Theta_{\text{tit},j}}{2T} \right) + \left(\frac{\Theta_{\text{tit},j}/T}{e^{\Theta_{\text{tit},j}/T} - 1} \right) \right] - ND_0 \quad (1.84)$$

$$C_v = \frac{3}{2} R + \frac{3}{2} R + R \sum_{j=1}^{3N-6} \left[\left(\frac{\Theta_{\text{tit},j}}{T} \right)^2 \left(\frac{e^{\Theta_{\text{tit},j}/T}}{\left(e^{\Theta_{\text{tit},j}/T} - 1 \right)^2} \right) \right] \quad (1.85)$$

$$S = R \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e^{5/2}}{N} \right] + R \ln \frac{\Pi^{1/2} e^{3/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} +$$

$$R \sum_{j=1}^{3N-6} \left(\left(\frac{\Theta_{\text{tit},j}/T}{e^{\Theta_{\text{tit},j}/T} - 1} \right) - \ln \left(1 - e^{-\Theta_{\text{tit},j}/T} \right) \right) + R \ln g_{\text{el},0} \quad (1.86)$$

Bu eşitliklerdeki Θ değerleri molekülün spektroskopik olarak ölçülen dönme sabitlerine ve titreşim frekanslarına bağlıdır. Molekülün bu spektroskopik değerleri ne kadar doğru bilinirse molekülün termodinamik büyüklükleri de o oranda doğru hesaplanır. Özellikle küçük moleküllerin spektroskopik verileri çok iyi bilindiği için küçük moleküllerin termodinamik çizelgelerde verilen çoğu termodinamik büyüklükleri bu yöntemle tayin edilir. Uygulama bölümünde termodinamik büyüklükler hesaplanırken öteleme, dönme ve titreşim serbestlik derecelerinin katkıları ayrı ayrı hesaplanacaktır. Bu eşitlikler eş bölüşüm teoremine uygun olarak türetilen eşitliklerdir. Yine uygulama bölümünde dönme bölüşüm fonksiyonu hesaplanırken seri açılımı da kullanılacaktır.

1.2. Bu Konuda Daha Önce Yapılmış Çalışmalar

Uygulama bölümüne geçmeden daha önce yapılmış bazı çalışmaları özetleyeceğiz. Özetleyeceğimiz çalışmalar konuyla ilgili olan ve bazı güçlükleri vurgulayan çalışmalar olacaktır.

Bundan önceki kesimlerde elektronik bölüşüm fonksiyonu irdelendi ve genellikle $\epsilon_{el} \gg kT$ olduğu için,

$$q_{el} = \sum_i g_{el,i} e^{-\epsilon_{el,i}/kT} \quad (1.87)$$

toplamının $g_{el,0}$ (temel durumun enerjisi sıfırdır) olduğu belirtildi. Atomların bölüşüm fonksiyonunu hesaplariken durum bu kadar kolay değildir. Strickler (Strickler, S.C., 1966) özel bir problem olarak aynı yaklaşımla hidrojen atomunun elektronik bölüşüm fonksiyonunu hesaplamaya çalışmış, karşılaşılan belirsizlikleri ve bunların giderilmesini incelemiştir. Hidrojen atomu kuantum mekanik olarak tam çözülebilir ve enerji düzeyleri ile (SI birimleri)

$$\epsilon_n = \frac{\mu e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} \left(1 - \frac{1}{n^2} \right) \quad (1.88)$$

verilir. Burada μ ; atomunun indirgenmiş kütlesi, e ; elektronun yükü, ϵ_0 ; vakumun dielektrik sabiti ve n ; baş kuantum sayısıdır. Temel durum enerjisi sıfır seçilmiştir. Spin katlılığını ihmal edersek her n kuantum sayısına karşılık gelen kuantum durumu n^2 enerji düzeyine (orbitale) sahip, dolayısıyla n^2 katlıdır. Buna göre hidrojen atomunun elektronik bölüşüm fonksiyonu

$$q_{el} = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{-\epsilon_n/kT} \quad (1.89)$$

yazılır. Strickler $n \rightarrow \infty$ sınırında üstel fonksiyon hızla azalacağı için toplamın sonsuz olduğunu dolayısıyla elektronik bölüşüm fonksiyonunun belirsiz olacağını vurgular. Sonsuz bir serinin yakınsak olabilmesi için genel terimin sıfır olması gerekir. Burada $n \rightarrow \infty$ sınırında $\epsilon_{\infty} = 13.6 \text{ eV}$ ve $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de $Kt = 2.569 \times 10^{-2} \text{ eV}$ olacağına göre $e^{-13.6 \text{ eV}/2.569 \times 10^{-2} \text{ eV}} = e^{-529} = 10^{-230}$ olmak üzere küçük bir değerdir ancak sıfır değildir ve $n^2 \rightarrow \infty$ ile çarpımı belirsizdir.

Bu yaklaşımın ikinci tartışması hidrojen atomunun temel durumda bulunma olasılığının sıfır olmasıdır.

$$p(n=1) = \frac{g_{el,1} e^{-\epsilon_{el,1}/kT}}{q_{el}} = \frac{1}{\infty} = 0 \quad (1.90)$$

Bu da bilinen fizik kurallarına aykırıdır. Çünkü normal sıcaklıklarda atomların çok büyük bir kesri temel durumda bulunur ve dolayısıyla atomun temel durumda bulunma olasılığının sıfırdan çok büyük olması gerekir. Bu sonuç çoğu zaman “Elektronik Bölüşüm Fonksiyonu Paradoksu” olarak belirtilir (Strickler, S.C., 1966). Diğer atom ve moleküllerin elektronik bölüşüm fonksiyonu da benzer çeşitlikle verileceği için aynı paradoks onlar içinde geçerlidir. Çünkü sonlu enerji aralığına sonsuz sayıda enerji düzeyi yerleştirmek tüm atom ve moleküller için aynı tartışmayı getirir.

Problemin çözümü atom ve moleküllerin hacminin sonsuz olamayacağı gerçeğidir. Büyük n değerleri için atomun orbital büyüklüğü (atomun hacmi) belirli olmalıdır. Atomun Bohr yarıçapı

$$a_n = \frac{\epsilon_0 h^2}{\pi \mu e^2} n^2 \quad (1.91)$$

ile verilir. Çok büyük n değerleri için orbital yarıçapı çok büyük olur ve elektron çekirdekte bağımsız olarak hareket eden serbest elektron haline gelir, yani kararlı atom mevcut olmaz. Bu nedenle n başkuantum sayısı için belirli bir değer alınarak (1.89) toplamı hesaplanır.

İkinci olarak vurgulayacağımız çalışma Huggins'in (Huggins, M. L., 1940) uzun zincirli hidrokarbon gaz fazı entropilerinin istatistiksel mekanik yöntemle hesaplanması çalışmasıdır.

Çizelge 1.1. 25 °C de parafin hidrokarbonlarının entropileri

Molekül Formülü	$S_{298}^0 / JK^{-1} mol^{-1}$ İstatistik yöntem	$S_{298}^0 / JK^{-1} mol^{-1}$ Kalorimetrik yöntem
CH ₄	186.606 ± 0.0	186.154
C ₂ H ₆	229.49 ± 0.2	229.492
C ₃ H ₈	270.705 ± 0.3	269.868
C ₄ H ₁₀	317.147 ± 0.8	310.034
C ₅ H ₁₂	343.088	349.364
C ₇ H ₁₆	426.768	427.605
C ₈ H ₁₈	464.424	466.934
C ₁₂ H ₂₆	615.048

(Huggins, L. M., 1940)

Bu çalışmada zincir bileşiklerinin istatistiksel yöntemle elde edilen gaz fazı entropileri ile kalorimetrik yöntemle ölçülen gaz fazı entropileri karşılaştırma amacıyla Çizelge 1.1'de verilmiştir. çizelgeden görüleceği gibi küçük moleküller için deneyle çok uyumlu sonuçlar bulunduğu halde büyük moleküller için deneyden sapmalar büyüktür. Bunu iki önemli nedeni vardır. Büyük moleküller tam ideal gaz gibi davranmazlar ve büyük moleküllerin spektroskopik sabitleri tartışmalıdır.

Marzacco ve Marvin, harmonik salıncı-katı döneç yaklaşımını kullanarak iki atomlu moleküllerin ısı kapasitesine dönme ve titreşimsel katkıları istatistiksel olarak hesaplamışlardır. Aynı çalışmada CN, HCl ve HD moleküllerinin ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir (Marzacco, C. ve Waldman, M., 1973). Yüksek sıcaklıklarda dönme hareketinin entropiye katkısının R değerine yaklaştığını göstermişlerdir ve bu değer enerjinin eş bölüşümü teoreminden beklenen değerle aynıdır. Beklendiği gibi yüksek sıcaklıklarda titreşim hareketinin entropisi de R değerine yaklaşmaktadır. bu sonuçlar iki atomlu moleküller için istatistik mekanik yöntemle klasik mekanik yöntemin uyumlu olduğunu gösterir.

İki atomlu moleküllerin dönme bölüşüm fonksiyonunu türetirken çok yüksek olmayan sıcaklıklarda dönme bölüşüm fonksiyonunun Euler- Maclaurin toplamından bulunan (1.63) eşitliğindeki değerinin kullanılmasının daha uygun olduğunu belirtmiştik. Levine 1985'te bu toplamın Taylor serisine açılımından elde edilen dönme bölüşüm fonksiyonunun, iki atomlu moleküller, çizgisel moleküller, merkezi simetrik ve küresel simetrik moleküller için çok iyi sonuç verdiğini gösterdi.

$$\ln q_d \cong \ln T - \ln \sigma \Theta_d + \Theta_d/3T + \Theta_d^2/90T^2 + \dots \quad (1.92)$$

bu yeni yaklaşımla hesaplanacak içi enerjisi, $C_{v,d}$ ısı kapasitesi ve dolayısıyla entropi eş bölüşüm teoreminden bulunacak değerlerden anlamlı farklılıklar gösterir.

$$U_d = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_d}{\partial T} \right)_v = R \left(T - \frac{\Theta_d}{3} - \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_d^2}{T} \right) - \dots \right) \quad (1.93)$$

$$C_{v,d} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = R \left(1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_d}{T} \right)^2 + \dots \right) \quad (1.94)$$

Görüldüğü gibi çizgisel moleküller için yüksek sıcaklık sınırında C_v eş bölüşüm teoremindeki R değerine yaklaşırken iç enerjisi

$$U_d = RT - \frac{R\Theta_d}{3} \quad (1.95)$$

değerine yaklaşır. $-R\Theta_d/3$ değeri dönme frekansına bağlı olarak küçük fakat anlamsız değildir. Θ_d değeri büyük olan moleküller için bu yaklaşımı kullanacağız. Küresel simetriye sahip moleküllerin dönme enerji düzeyleri çizgisel moleküllerinki ile aynıdır. Fakat küresel moleküllerin katlılığı $(2J+1)^2$ olur. Bu moleküller için Euler- Maclaurin toplamından dönme bölüşüm fonksiyonu (Herzberg, G.,1964)

$$q_d = \frac{\Pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_d} \right)^{3/2} e^{\Theta_d/4T} \quad (1.96)$$

bulunur. Bu yaklaşımdan iç enerji için

$$U_d = \frac{3}{2} RT - \frac{R\Theta_d}{4} \quad (1.97)$$

elde edilir. Yine dönme frekansı büyük olmayan moleküller için dönme iç enerjisi eş bölüşüm teoremindeki $3/2 (RT)$ değerine yaklaşır.

Levine bu yöntemi kullanarak Hidrojen molekülünün bağ enerjisini termodinamik tablolarda verilen $433.504 \text{ kJ mol}^{-1}$ değerini tam olarak hesaplamıştır (Levine, I.N., 1985).

1934'te Halford, çok atomlu moleküller için entropi değerini hesaplamıştır ve çizelge halinde göstermiştir (Halford, J.O., 1934).

Son olarak Dewar ve Ford tarafından yapılan kuramsal bir çalışmaya değineceğiz. Büyük moleküllerin molekül sabitlerini gerek spektroskopik ve gerekse tam kuantum mekaniksel yöntemlerle bulmak pek kolay değildir. Bunlar yerine Dewar ve Ford (Dewar, M. C. S., Ford, G. P., 1977) molekül sabitlerini MINDO/3 olarak bilinen yaklaşık kuantum mekanik yöntemden elde etmişlerdir ve buldukları sabitleri kullanarak çok sayıda molekülün entropi ve C_p değerlerini istatistik mekanik yöntemle hesaplamışlardır. Bulunan sonuçlar oldukça cesaret vericidir. H_2O için gaz fazı deneysel entropi değeri $188.83 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, hesaplanan değer $188.15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; benzenin gaz fazı deneysel entropisi $268.84 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, hesaplanan değer ise $272.60 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ bulunmuştur. Hesaplanan C_p değerleriyle deneysel C_p değerleri arasındaki fark daha da azdır.

1.3. Bu Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu çalışmada spektroskopik olarak tayin edilmiş olan molekül sabitlerinden, mikroskopik özelliklerden, entropi ve ısı kapasitesi gibi makroskopik termodinamik büyüklükler hesaplanmıştır. Ayrıca iki atomlu ve çok atomlu bazı moleküller için entropi

ve ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi incelenerek yapılan çalışmadaki yaklaşımların yerinde olup olmadığı tartışılmıştır. Titreşim frekansları, bağ uzunluğu, bağ açısı ve diğer moleköl sabitleri kullanılarak yapılan bu hesaplamalar aynı zamanda kuantum mekaniksel yöntemler kullanılarak da yapılmaktadır. Ancak kauntum mekaniksel yöntemlerle bulunan sonuçlar daha az güvenilir. Ayrıca titreşim frekanslarının kuramsal olarak bulunabilmesi açısından da oldukça önemli ve faydalı bir yöntemdir (Dewar, M. C. S., Ford, G. P., 1977).

Çalışmanın ilk bölümünde tek atomlu moleküller için entropi ve ısı kapasiteleri hesaplanmış ve deneysel değerleri ile karşılaştırılmıştır. Atomlara uygulamaya örnek olarak He, H, O ve F atomları çalışıldı. Tek atomlu ideal gazlar için yöntem oldukça basittir. Çünkü tek atomlu bir ideal gazın entropisi ve ısı kapasitesini bulmak için öteleme ve elektronik katkıları bulmak yeterlidir. İdeal gaz yaklaşımı tek atomlar için oldukça iyi sonuçlar verir.

Çalışmanın sonraki bölümlerinde ise N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HF, HCl, HBr, HI molekülleri için bölüşüm fonksiyonu ve buna bağlı olarak ta entropi ve ısı kapasitesi, spektroskopik değerler kullanılarak hesaplanmış ve yine aynen tek atomlu ideal gazlarda olduğu gibi deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Ancak tek atomlu gazlarda dönme ve titreşimsel katkı termodinamik büyüklüklere etki etmezken, iki atomlu moleküllerde dönme ve titreşimsel katılarda hesaba katılmıştır. Ayrıca iki atomlu bazı moleküller için entropi ve ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi de incelenmiştir.

Çok atomlu moleküller için, iki atomlu moleküllere uygulanan yöntem kullanılmakla beraber dönme ve titreşimsel katkıların hesaplanması için yapılan işlemler daha karmaşıktır. Çalışma kapsamında CO_2 , CS_2 , H_2O , H_2S , SO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , NH_3 , CH_4 , C_6H_6 , C_6H_{12} , C_4H_4O ve C_4H_4S molekülleri ele alınmıştır. Çok atomlu ideal gazlarda dönme katkısının hesaplanması için aşamalı olarak öncelikle moleküldeki her bir atomun kütle merkezine uzaklıkları yani kütle merkezindeki kartezyen koordinatları bulunmuştur. Bu kartezyen koordinatları kullanılarak her bir koordinat eksenini için hesaplanan eylemsizlik momentlerinden dönme sıcaklıkları ve dönme bölüşüm fonksiyonu hesaplanmıştır. Yine çok atomlu moleküllerde diğer bir sorun ise titreşimsel katkıları hesaplamaktır. Bazı çok atomlu moleküllerde titreşim frekansları belirlenebilirken birkaç moleköl için veriler yetersizdir. Sikloheksan molekülünün teorikte 48 tane titreşim frekansı vardır. Ancak belirlenemediği için titreşimsel katkı hesaplanamamıştır. Yine C_4H_4O (furan) ve C_4H_4S (Tiofen) molekülleri içinde bazı titreşim frekansları belirlenemediği için, bilinen titreşim frekanslarının titreşimsel katkısı hesaplanmış ancak

elde edilen değerler beklenenden daha dūşük bulunmuştur. Spektroskopik verileri bilinen çok atomlu bazı moleküllerin entropi ve ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi de incelenmiştir.

Moleküllerin standart oluşma entalpileri , iç enerjileri ve Gibbs enerjileri gibi diğer termodinamik büyüklükleri ısı kapasitelerinden ve entropiden hesaplanacağı için bu termodinamik büyüklükler üzerinde durulmadı. Ayrıca standart oluşum entalpileri, iç enerjileri ve standart oluşum Gibbs enerjileri için standart durum düzeltmesi yapmak gerekir.

2. YÖNTEM VE TEKNİKLER

2.1. Tek Atomlu İdeal Gazlar

2.1.1. Tek atomlu ideal gazların entropileri

Tek atomlu ideal gazlar için, atomun entropisi ve ısı kapasitesine katkılar, atomun öteleme ve elektronik serbestlik derecelerinden kaynaklanmaktadır. Tek atomlu ideal gazların dönme hareketi, atomda herhangi bir enerji değişimine neden olmaz ve titreşim hareketi de zaten söz konusu değildir. Termodinamik büyüklükler, bölüşüm fonksiyonundan hesaplanmaktadır. Öteleme bölüşüm fonksiyonu (1.57) eşitliğinde verilmiştir. eşitlikteki sabitler kısaltılırsa öteleme bölüşüm fonksiyonu mol başına

$$\frac{q_o}{N} = \frac{V}{\Lambda^3} = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{P} = 2.594676 \frac{M^{3/2} T^{5/2}}{P} \quad (2.1)$$

olur. Böylece tek atomlu ideal gazın öteleme entropisi;

$$S_o^0 = R \left[\ln \left(\frac{q_o}{N} \right) + 1 \right] \quad (2.2)$$

eşitliği ile verilir. Burada M atomun mol kütleini (g mol^{-1}) ve T sıcaklığı (K) ve P (1 bar) basıncı göstermektedir (Sonntag ve diğerleri, TY). Ancak bu eşitliğin daha kullanışlı olması amacıyla bilinen fiziksel sabitler (2.1)'de verilen Sackur-Tetrode eşitliğinde yerine yazılır ve ilgili kısaltmalar yapılırsa, 3 boyutta öteleme hareketi yapan ideal tek atomlu gaz için öteleme hareketinin entropiye katkısı;

$$S_o^0 = R \left[\ln M^{3/2} T^{5/2} \right] - 9.61 \quad (2.3)$$

bağıntısı ile hesaplanır (Dolimore ve diğerleri, 1973).

Atom ve iyonlar için elektronik enerjiler, elektronik spektroskopi ile tayin edilmektedir ve elde edilen bu değerler çizelgeler halinde pek çok kaynakta bulunmaktadır. H, He, Li, O ve F için birkaç enerji durumu ve bu durumlara karşılık gelen katlılık değerleri çizelgeler halinde verilmiştir (McQuarrie, D.A., 1973). Soy gazların hepsi temel durumlarında; 1S_0 ve ilk uyarılmış durumlarının enerjisi ise 10 eV civarındadır. Dolayısıyla bu atomların elektronik bölüşüm fonksiyonu entropiye bir katkı

sağlamaz ($g_{el,0} = 1$). Alkali metaller temel durumda $^2S_{1/2}$ verirler ve temel durumun katlılığı $g_{el,0} = 2$ olup entropiye $R \ln 2$ kadar katkıda bulunur. Temel durum ve üst enerji düzeyi arasındaki enerji farkı ise 1 eV gibi oldukça küçük bir değerdir. Halojenler temel durumlarında doublet P yani $^2P_{3/2}$; bir üst durumda ise doublet P yani $^2P_{1/2}$ durumunu verirler ve bu iki durum arasındaki enerji farkı ise 0.1 eV'dur. Halojenlerin ilk iki enerji düzeyi elektronik bölüşüm fonksiyonuna katkıda bulunabilir. Boltzman dağılımına göre ilk uyarılmış elektronik düzeyde bulunan moleküllerin sayısı

$$f_1 = \frac{g_{el,1} e^{-\beta \Delta \epsilon_{0,1}}}{g_{el,0} + g_{el,1} e^{-\beta \Delta \epsilon_{0,1}} + g_{el,2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{0,2}} + \dots}$$

$$= \frac{3e^{-\beta \Delta \epsilon_{0,1}}}{1 + 3e^{-\beta \Delta \epsilon_{0,1}} + g_{el,2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{0,2}} \dots} \quad (2.4)$$

ile verilir. 300 K'deki $\beta \Delta \epsilon_{0,1} = 770$ ve $f_1 \approx 10^{-334}$ mertebesindedir. 3000 K'de ise $f_1 \approx 10^{-33}$ mertebesindedir. İdeal gazlar için bu değerler beklenen değerlerdir. Dalga sayısı değeri ise birkaç 100 cm^{-1} 'den daha az olmalıdır. Enerji seviyelerinin dağılımının anlamlı olabilmesi için dalga sayısı aralığının 100 cm^{-1} 'den daha büyük olması gerekir.

Çizelge 2.1'de Flor atomu için, sıcaklığa bağlı olarak atomların uyarılmış durumlarda bulunma olasılıkları verilmiştir. Çizelgeye bakıldığında, uyarılmış durumlarda bulunan Flor atomlarının sayısı küçük değildir. Dolayısıyla Flor atomu için q_{el} değerinin hesaplayabilmek için ilk iki elektronik durumun da hesaba katılması gerekir. Çünkü std. şartlarda diğer elektronik durumlarda F atomlarının bulunma olasılıkları çok düşüktür. Böylece ilk uyarılmış duruma göre diğer üst düzeydeki uyarılmış durumların katkısı ihmal edilebilir.

Dolayısıyla ilk uyarılmış düzeyi temel düzeye yakın olan atomların elektronik

$$\text{entropisi, } U_{el} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_e^1}{\partial T} \right)_V = RT \frac{q^1}{q} \text{ alınarak}$$

Böylece tek atomlu ideal gazlar için entropiye elektronik katkı ise;

$$S_{el}^0 = R \left[\ln q_{el} + \frac{q_{el}'}{q_{el}} \right] \quad (2.5)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada q_{el} 'de elektronik bölüşüm fonksiyonunun sıcaklığa göre aşağıdaki gibi tanımlanan birinci türevidir.

$$q_{el} = T \left(\frac{dq_{el}}{dT} \right) \sum_i g_{el,i} \left(-\frac{\epsilon_i}{kT} \right) e^{-\epsilon_i/kT} \quad (2.6)$$

i. Durumun enerjisinin hesaplanabilmesi için her bir elektronik duruma karşılık gelen enerji değerlerinin bilinmesi gerekir. Tek atomlu ideal gazlar için atomik enerji düzeyleri çeşitli kaynaklarda bulunmaktadır (CRC Hand Book, 1991).

Çizelge 2.1. Sıcaklığın fonksiyonu olarak ilk elektronik olarak uyarılmış durumdaki F atomlarının kesri

T/ K	f ₂
200	0.027
400	0.105
600	0.160
800	1.195
1000	0.219
1200	0.236
2000	0.272

(McQuarrie, D.A., 1973)

Çekirdek bölüşüm fonksiyonu da aynen elektronik bölüşüm fonksiyonuna benzemektedir. Burada da çekirdeğin enerji seviyeleri milyonlarca birim eV'luk bölmelere ayrılmıştır. Bununla beraber ancak 10^{10} K mertebesindeki sıcaklıklarda uyarılmış durumlar elde edilmektedir. Bu nedenle çekirdek bölüşüm fonksiyonu hesaplanırken yalnızca temel durum göz önüne alınmaktadır. Temel durum çekirdek için katlılık $g_{c,1}$, ve temel durum enerjisi de 0 alınır. Ayrıca tüm atomik temel durumlar için toplam bölüşüm fonksiyonu; elektronik, öteleme ve çekirdek bölüşüm fonksiyonlarının toplamından bulunmaktadır. $g_{c,1}$, çekirdek bölüşüm fonksiyonuna yalnızca bir çarpan olarak etki etmektedir. Çekirdekte hemen hemen hiç etkileşme olmaz ve elektronik katkının yanında çekirdek katkısı oldukça küçük bir değerdir. Bu nedenle de q bölüşüm fonksiyonu hesaplanırken çekirdek hareketlerinden kaynaklanacak olan katkı ihmal edilmektedir.

Çizelge 2.2. Tek Atomlu Bazı İdeal Gazlar İçin Atom Sabitleri

Atom	Mol Kütlesi /gmol ⁻¹ *	Term Sembolü	Katlılık g=2J+1	Dalga Sayısı (cm ⁻¹)
H	1.00790	¹ S _{1/2}	2	0
		¹ S _{1/2}	2	82258.907
He	4.00260	¹ S ₀	1	0
		³ S ₁	3	159850.318
O	15.99840	³ P ₂	5	0
		³ P ₁	3	158.5
F	18.99800	² P _{3/2}	4	0
		² P _{1/2}	2	404.0

*McQuarrie, D.A., 1973.

Tek atomlu ideal gazlara örnek olarak He, H, O ve F atomları ele alınmıştır. Tek atomlu gazların entropisi, (1.52) eşitliğinden dönme ve titreşim katkılarının çıkarılması ile;

$$S^0 = S_0^0 + S_{el}^0 \quad (2.7)$$

eşitliği ile hesaplanır. Burada S_0^0 öteleme hareketinin entropiye katkısı, S_{el}^0 atomun elektronik durumunun entropiye katkısı ve S^0 ise atomun toplam standart (298 K ve 1 bar basınç) entropisini göstermektedir. Böylece (2.3) eşitliğinden hesaplanan öteleme entropisi ve (2.5) eşitliğinden hesaplanan elektronik durumun entropisi (2.7) eşitliğinde yerine yazılarak atomun toplam std. entropisi hesaplanmıştır.

2.1.2. Tek atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri

Tek atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri de yine öteleme serbestlik derecesi ve elektronik durumun katkısından hesaplanır. Toplam ısı kapasitesi;

$$C_v = C_{v,0} + C_{v,el} \quad (2.8)$$

eşitliğinden bulunur. Burada $C_{v,\delta}$ öteleme serbestlik derecesinin ısı kapasitesine katkısını göstermektedir. $C_{v,\delta}$, eş bölüşüm teoreminden bulunur ve tüm tek atomlu gazlar için

$$C_{v,\delta} = \frac{3}{2}R \quad C_{p,\delta} = \frac{5}{2}R \quad (2.9)$$

Elektronik hareket için $C_{v,el} = C_{p,el}$ olduğuna göre

$$C_{v,el} = \left(\frac{\partial U_{el}}{\partial T} \right)_v \quad (2.10)$$

tanımı ve (2.6) tanımlarından bulunur.

$$U_{el} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{el}}{\partial T} \right) = RT \frac{q_{el}'}{q_{el}} \quad (2.11)$$

Bu değer $C_{v,el}$ tanımında kullanılırsa

$$C_{v,el} = R \left[\frac{q_{el}' + q_{el}''}{q_{el}} - \left(\frac{q_{el}'}{q_{el}} \right)^2 \right] \quad (2.12)$$

bulunur. Burada q'' (2.6) eşitliğine uygun olarak

$$q_{el}'' = T \left(\frac{\partial q_{el}'}{\partial T} \right) \sum_i g_{el,i} \left(-\frac{\epsilon_i}{kT} \right)^2 e^{-\epsilon_i/kT} - q_{el}'^2 \quad (2.13)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Tek atomlu ideal gaz için

$$C_v = C_{v,el} + C_{v,\delta} = \frac{3}{2}R + C_{v,el} \quad (2.14)$$

ve

$$C_p = \frac{5}{2}R + C_{v,el} \quad (2.15)$$

olur.

2.2. İki Atomlu İdeal Gazlar

2.2.1. İki atomlu ideal gazların entropileri

İki atomlu moleküller için, öteleme ve elektronik katkının yanı sıra dönme ve titreşimsel katkıda alınmalıdır. Böylece iki atomlu ideal gazlar için toplam entropi;

$$S^0 = S_o^0 + S_d^0 + S_{tit}^0 + S_{el}^0 \quad (2.16)$$

eşitliği ile verilir. Burada S_o^0 öteleme hareketinin; S_d^0 dönme hareketinin; S_{tit}^0 titreşim hareketinin ve S_{el}^0 'de elektronik durumun entropiye katkılarını göstermektedir. Öteleme hareketinin katkısı (2.3) eşitliği ve elektronik durumun katkısı ise (2.5) eşitliği ile aynen tek atomlu ideal gazlar için tanımlandığı gibidir. Yani toplam entropiyi hesaplayabilmek için tek atomlu moleküllerden farklı olarak dönme ve titreşimsel hareketlerden kaynaklanan katkıları bulmak ve (2.16) eşitliğini kullanmak yeterlidir. Ancak molekülün temel enerji düzeyine yakın bir enerji düzeyi yoksa $S_{el}^0 = R \ln q_{el,0}$ olur.

Bu çalışmada $\Theta_d \ll 0.2 T$ (McQuarrie, D.A., 1973) koşulunun geçerli olduğu moleküllerin dönme

$$S_d = Nk \left\{ 1 - \ln \left(\frac{\sigma \Theta_d}{T} \right) - \frac{1}{90} \left(\frac{\Theta_d}{T} \right)^2 \right\} \quad (2.17)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır.

Diğer bir yaklaşım, yüksek sıcaklık sınırında, ($\Theta \ll T$) yaklaşımından bulunan dönme bölüşüm fonksiyonunu doğrudan entropi eşitliğinde kullanmaktır.

$$S_d = R (\ln q_d + 1) = R \left[\ln \left(\frac{T}{\sigma \Theta_d} \right) + 1 \right] \quad (2.18)$$

Bu eşitliklerde kullanılmak amacıyla seçilen moleküllerin dönme sabitleri Çizelge 2.3'te verilmiştir.

İki atomlu ideal gazların titreşim hareketlerinin entropiye katkısı, (1.70) eşitliğinde verilen titreşim bölüşüm fonksiyonunu doğrudan entropi eşitliğinde yerine yazmaktır. Yazım kolaylığı için $x = \Theta/T$ alınmıştır.

$$S_{tit} = R \left[- \ln (1 - e^{-x}) + \frac{x}{e^x - 1} \right] \quad (2.19)$$

eşitliğinden hesaplanır. Bu eşitliği doğrudan uygulamak için seçilen moleküllerin, molekül sabitleri de Çizelge 2.3'te verilmiştir. uygulamada görüleceği gibi çoğu moleküller için titreşim hareketinin entropiye katkısı çok küçüktür.

Özetleyecek olursak; yüksek sıcaklık sınırındaki yaklaşım ve tam seri formülü kullanılarak yaklaştırma yapılmadan hesaplanan dönme entropilerinin toplam entropiye katkıları N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HF , HCl , HBr , HI molekülleri için hesaplanmış ve elde edilen toplam entropi değeri deney değeri ile karşılaştırılmıştır.

Çizelge 2.3. İki atomlu Gazlar İçin Molekül Sabitleri

Molekül	Elektronik Durum (1)	Simetri sayısı (σ)	$r / \text{Å}^0$ (2)	$\nu_{\text{tit}} / \text{cm}^{-1}$ (3)	Mol kütlesi / gmol^{-1}	Θ_d / K	$I / 10^{-46} / \text{kgm}^2$
F ₂	$^1\Sigma_g^+$	2	1.409	923.10	37.996	1.287	3.132
Cl ₂	$^1\Sigma_g^+$	2	1.998	564.90	70.906	0.346	11.63
Br ₂	$^1\Sigma_g^+$	2	2.284	323.20	159.808	0.116	34.61
I ₂	$^1\Sigma_g^+$	2	2.666	214.57	253.809	0.054	74.89
N ₂	$^1\Sigma_g^+$	2	1.094	2359.61	28.013	2.895	1.392
HF	$^1\Sigma^+$	1	0.9171	4138.52	20.006	30.137	0.134
HCl	$^1\Sigma^+$	1	1.2746	2989.74	36.461	15.240	0.264
HBr	$^1\Sigma^+$	1	1.413	2649.67	80.912	12.206	0.330
HI	$^1\Sigma^+$	1	1.604	2309.50	127.912	9.430	0.427

¹McQuarrie, D.A., 1973, ²Herzberg, G., 1964, ³Sonntag, R.E., Van Wylene, G., T.Y.

2.2.2. İki atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri

İki atomlu ideal gazların ısı kapasitesine de yine tek atomlu gazlardan farklı olarak dönme ve titreşimsel katkılar söz konusudur. Böylece toplam ısı kapasitesi;

$$C_v = C_{v,\delta} + C_{v,d} + C_{v,\text{tit}} + C_{v,el} \quad (2.20)$$

olarak verilir. $C_{v,\delta}$ öteleme hareketinin ısı kapasitesine katkısını göstermektedir ve (2.9) eşitliğinde tanımlanmış olduğu gibidir. $C_{p,el}$ ise elektronik durumun ısı kapasitesine katkısını gösterir ve (2.10) eşitliğinde tanımlanmış olduğu gibi olmakla beraber iki atomlu ideal gazlar için elektronik katkı çok küçük olduğundan dolayı çalışmada ihmal edilmiştir.

Isı kapasitesini hesaplamak için yine dönme ve titreşimsel katkıların bulunması yeterli olacaktır.

Dönme ısı kapasitesi;

$$C_{v,d} = R \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_d}{T} \right)^2 + \dots \right\} \quad (2.21)$$

ve titreşim ısı kapasitesi de;

$$C_{v, \text{tit}} = R \left[\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \right] \quad (2.22)$$

bağıntıları ile hesaplanmıştır (McQuarrie, D.A., 1973). Burada $x = \frac{hc}{kT} \bar{\nu}$ olarak tanımlanmıştır. $\bar{\nu}$ ise molekülün titreşim frekansını göstermektedir.

Bu çalışma da öteleme, dönme ve titreşimsel katkılar; N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HF , HCl , HBr , HI molekülleri için hesaplanarak, (2.18) eşitliğinde yerine konulmuş ve teorik olarak hesaplanan ısı kapasiteleri, dencysel olarak tayin edilen değerleri ile karşılaştırılmıştır.

2.3. Çok Atomlu İdeal Gazlar

2.3.1. Çok atomlu ideal gazların entropileri

Çok atomlu moleküller için toplam entropi ; iki atomlu ideal gazlar için verilen (2.16) eşitliğinden hesaplanmıştır. Çok atomlu moleküller için de öteleme bölüşüm fonksiyonu ve entropisi aynen tek atomlu moleküller için kullanılan (2.3) eşitliğinden bulunmuştur. Elektronik katkılar ise çok atomlu moleküllerde diğer serbestlik derecelerinin yanında oldukça küçük olduğundan dolayı ihmal edilmiştir . Şimdiye kadar incelenen bağıntılarda moleküller arası etkileşimler ve atomlar arasındaki etkileşimlerden kaynaklanan potansiyel etki ihmal edildi. Çok atomlu moleküller için de bu etkiler ihmal edilerek hesaplama yapılmıştır.

2.3.1.1. Dönme entropisi

Yine çalışmanın bu bölümünde de dönme bölüşüm fonksiyonu iki ayrı yaklaşımla hesaplanmış; toplam entropiler bulunmuş ve bazı çok atomlu moleküller için dencysel değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ancak her iki yaklaşım için de bazı moleküler sabitler ve bu sabitlerden de yola çıkılarak bazı büyüklüklerin hesaplanması gerekir. Burada da bazı hesaplamalar yapabilmek için, çok atomlu moleküllerde öncelikle koordinat sisteminin tanımlanması gerekir.

Çok atomlu moleküllerin hareketini tanımlamak için 3 koordinat sistemi tanımlanır. Bu koordinatlar molekülün kütle merkezine göre tanımlanmaktadır. Böylece

tüm moleküller için $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Öteleme hareketinin serbestlik derecesi 3 tanedir. Molekül eğer çizgisel ise 2 tane dönme; açılı ise 3 tane dönme serbestlik derecesinden bahsedilir. Molekül çizgisel ise; N çekirdek sayısını göstermek üzere, $3N-5$; açılı ise $3N-6$ tane titreşim serbestlik derecesine sahiptir. Eylemsizlik momentini daha

önceki bölümde $I = \sum_{i=1}^m m_i r_i^2$ bağıntısı ile tanımlamıştık. Burada r_i , molekülün

kütle merkezine her bir i . çekirdeğin uzaklığını göstermektedir. Molekülün kütle merkezindeki koordinatları;

$$X_{km} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n m_i X_i, \quad Y_{km} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n m_i Y_i, \quad Z_{km} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^n m_i Z_i \quad (2.23)$$

eşitlikleri ile verilir. Burada X_i, Y_i ve Z_i , i . çekirdeğin keyfi olarak seçilen kartezyen koordinatlarını göstermektedir ve $M = m_1 + m_2 + \dots + m_n$ olmak üzere toplam kütlelerdir.

Çalışılan moleküller için dönme katkılarının hesaplanması için her bir dönme düzlemine göre eylemsizlik momentleri hesaplanmıştır. Bu amaçla öncelikle yapının kütle merkezine göre kartezyen koordinatlar seçilir. Üç eksene göre eylemsizlik momentleri;

$$I_x = \sum_{i=1}^n m_i (Y_i^2 + Z_i^2) \quad (2.24)$$

$$I_y = \sum_{i=1}^n m_i (X_i^2 + Z_i^2) \quad (2.25)$$

$$I_z = \sum_{i=1}^n m_i (X_i^2 + Y_i^2) \quad (2.26)$$

eşitlikleri ile verilir. Bu bağıntılar katı döneç teoreminin doğal sonuçlarıdır. X, Y, Z kartezyen koordinatlar ya da kütle merkezine göre ana eksenler olarak adlandırılır. Kütle merkezinden geçen eksenler 0 olarak alınır. I_x, I_y ve I_z eylemsizlik momentleri de ana eylemsizlik momentleri olarak adlandırılır. Ana eylemsizlik momentleri alışıldığı üzere I_A, I_B ve I_C olarak gösterilir. 1940'lı yıllarda iç bükülmeye (dönmeye) sahip olan moleküller için eylemsizlik momentinin nasıl hesaplanabileceğini Dr. Bryce Crawford göstermiştir. Crawford'un kullanmış olduğu yöntem katı döneç olduğu varsayılan moleküller için de oldukça kullanışlıdır. Yine aynı yöntem ana eksenler etrafında bir dönmeye sahip olmayan daha kompleks moleküller için de eylemsizlik momentinin hesaplanması açısından basit bir yöntemdir (Hirschfelder, J.O., 1940). Ayrıntılarına bu çalışmada yer verilmemiştir. Eğer molekülün simetri derecesi varsa ana eksenleri

belirlemek çok kolaydır. Oysa molekül düzlemsel olduğunda, simetri eksenini molekül düzlemine dik olarak seçilir. CHCl_3 molekülündeki C-H bağları 3'lü dejenerasyonu olan bir simetri eksenine sahiptir ve aynı zamanda bu eksen ana eksenidir. Genellikle, ana simetri eksenini bilmek, eylemsizlik momentlerini hesaplamak için gerekli değildir. Çünkü literatürlerde bu değerler çizelgeler halinde verilmiştir. Çizelgelerde verilen bu değerler genellikle birimi cm^{-1} olan dönme sabitleridir. Dönme sabitleri her bir dönme eksenine göre (1.65) eşitliğinde verildiği gibidir.

Üç ana eksenindeki eylemsizlik momentlerinin bağıl büyüklükleri katı döneci karakterize etmek için kullanılır. Eğer her üç eksenindeki eylemsizlik momenti birbirine eşitse, molekül küresel simetrik; üç eylemsizlik momenti de birbirinden farklı ise molekül asimmetrik; üç eylemsizlik momentinden ikisi eşit bir tanesi farklı ise molekül simetrik molekül olarak adlandırılır. Çizelge 2.4'ten de görüleceği gibi CH_4 molekülü küresel simetrik; NH_3 molekülü simetrik, H_2O ve NO_2 molekülleri asimmetrik moleküllerdir. Küresel simetrik ve tam simetrik moleküller için kuantum mekaniksel problemler kolaylıkla çözülebilir. Ancak asimmetrik moleküller için işlemler oldukça karmaşıktır.

Çalışma da kullanılan yaklaşımlardan ilki küresel simetrik moleküller ve çizgisel çok atomlu moleküller için Levine'nin (Levine, I.N., 1985); simetrik ve asimmetrik moleküller için de Herzberg'in (Herzberg, G., 1964) uyguladığı dönme bölüşüm fonksiyonunun, hesaplanması için dönme sıcaklığının hesaplanarak, Euler- Maclaurin seri formülünün kullanılmasıdır. Diğer bir yaklaşım ise; Dolimore (Dolimore, D. ve arkadaşları, 1973) ve McQuarrie'm (McQuarrie, D.A., 1973) ilk yaklaşımdaki seri bağıntılarını daha sade ve ihmallere yaparak elde ettikleri bağıntıların moleküllere uygulanmasıdır.

Dönme serbestlik derecesinin entropiye katkısını hesaplamak için ilk yaklaşımda çizgisel çok atomlu moleküller için; iki atomlu moleküller için verilen bağıntılar kullanılmıştır.

Küresel simetrik moleküllerin dönme bölüşüm fonksiyonu;

$$q_d = \frac{\Pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T}{\Theta_d} \right)^{3/2} e^{-\Theta_d/4T} \quad (2.27)$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Çizgisel çok atomlu moleküller için de dönme bölüşüm fonksiyonu (1.62) eşitliğinden hesaplanmıştır.

Simetrik ve asimmetrik moleküller için ise dönme bölüşüm fonksiyonu sırayla Herzberg'den;

$$q_d = e^{\frac{Bhc}{4kT}} \sqrt{\frac{\Pi}{B^2 A} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3} \left[1 + \frac{1}{12} \left(1 - \frac{B}{A}\right) \frac{Bhc}{kT} + \frac{7}{480} \left(1 - \frac{B}{A}\right)^2 \left(\frac{Bhc}{kT}\right)^2 + \dots \right] \quad (2.2)$$

$$q_d = e^{\frac{\sqrt{BC}hc}{4kT}} \sqrt{\frac{\Pi}{ABC} \left(\frac{kT}{hc}\right)^3} \left[1 + \frac{1}{12} \left(1 - \frac{\sqrt{BC}}{A}\right) \frac{\sqrt{BC} hc}{kT} + \dots \right] \quad (2.29)$$

eşitlikleri ile verilir. Çalışılan molekül için bulunan bölüşüm fonksiyonları, aynen iki atomlu moleküllerde olduğu gibi (2.18) eşitliğinde yerine yazılarak entropi hesaplanır.

Daha önceki konularda da bahsedildiği gibi N_2O ve COS gibi simetrik olmayan moleküller için $\sigma = 1$; CO_2 ve C_2H_2 gibi simetrik moleküller içinde $\sigma = 2$ 'dir. Benzen molekülü ise yüksek simetrlili simetrik top bir moleküldür ve $\sigma = 12$ 'dir (Neusser, H. J., Schlag, E.W., 1981). Simetri sayısı daha önceki bölümde de değinildiği gibi molekülün bu ayırt edilemez durumlardan sadece bir tanesini hesaba katmak için formüllerde kullanılan bir faktördür.

İkinci yaklaşımda ise genel olarak tüm çok atomlu moleküller için dönme serbestlik derecesine bağlı olarak dönme bölüşüm fonksiyonu (1.64) eşitliği ile hesaplanmıştır. (1.64) eşitliği karakteristik dönme sıcaklıklarına bağlı olarak daha sade bir şekilde yazılabilir.

$$q_d = \frac{\Pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \quad (2.30)$$

ve dönme entropisi;

$$S_d = R \ln \left[\frac{\Pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3 e^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \right] \quad (2.31)$$

şeklinde verilir (Dolimore, ve diğerleri, 1973; McQuarrie, D.A., 1973). Eş bölüşüm teoremine göre de her bir serbestlik derecesinin enerjiye katkısı; $1/2RT$ olmak üzere toplam enerji $3/2RT$ 'dir.

Çizelge 2.4. Bazı çok atomlu moleküller için molekül sabitleri

Molekül	Simetri sayısı (σ)	$r / \text{Å}^0$ ve $\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	Mol kütlesi / g mol^{-1}	I / kgm^2 *
CO ₂	2	(1) ve (2)	43.9990	0.7148x10 ⁻⁴⁵
CS ₂	2	(2)	76.1310	2.5710x10 ⁻⁴⁵
C ₂ H ₂	2	(2)	26.0378	0.2380x10 ⁻⁴⁵
H ₂ O	2	(2)	18.0158	1.0026x10 ⁻⁴⁷ 2.9340 x10 ⁻⁴⁷ 1.9310x10 ⁻⁴⁷
H ₂ S	2	(1) ve (2)	33.0679	2.7110 x10 ⁻⁴⁷ 3.0690x10 ⁻⁴⁷ 5.7808 x10 ⁻⁴⁷
SO ₂	2	(2)	64.0588	1.5930x10 ⁻⁴⁶ 9.6670x10 ⁻⁴⁶ 9.3600x10 ⁻⁴⁶
C ₂ H ₄	4	(2)	28.0530	5.7790x10 ⁻⁴⁷ 2.9690x10 ⁻⁴⁷ 3.5470x10 ⁻⁴⁶
NH ₃	6	(2)	17.0304	2.7930x10 ⁻⁴⁷ 2.8160x10 ⁻⁴⁷ 4.5240x10 ⁻⁴⁷
CH ₄	12	(2)	16.0426	5.3140x10 ⁻⁴⁷
C ₆ H ₆	12	(2), (3)	78.1100	2.9300x10 ⁻⁴⁵ 1.4600x10 ⁻⁴⁵ (2) ³
C ₆ H ₁₂	2	(2)	84.1600	3.3700x10 ⁻⁴⁵ 1.9500x10 ⁻⁴⁵ (2) ³
C ₄ H ₄ O	2	(2)	68.0750	0.9104x10 ⁻⁴⁵ 0.8764x10 ⁻⁴⁵ 1.7870x10 ⁻⁴⁵
C ₄ H ₄ S	2	(2)	84.1356	1.5570x10 ⁻⁴⁵ 1.0400x10 ⁻⁴⁵ 2.5970x10 ⁻⁴⁵

* I = μr^2 bağıntısından hesaplanan eylemesizlik momentleridir. ¹ Sonntag, R.E.; Van Wylen, G., TY; ²Herzberg, G.,1964, ³ H.G.M. Edwards, 1987, J. Mol. Struct., 161, 23, ⁴ çift kath.

2.3.1.2. Titreşim entropisi

Çok atomlu moleküller için, çekirdek titreşiminden kaynaklanan potansiyel, çizgisel moleküllerde $3N-5$; açılı moleküller için de $3N-6$ tane koordinata bağlıdır. İki atomlu moleküllerde olduğu gibi çok atomlu moleküllerde de titreşim hareketinden kaynaklanan katkı çok küçüktür.

Harmonik Osilator yaklaşımından yola çıkılarak yazılan Hamiltoniandan bulunan toplam enerji (1.65) eşitliği ile verilir. (1.65) eşitliğine göre; her bir titreşim frekansı ($\nu_1, \nu_2, \nu_3 \dots$) ve $\alpha = 3N - 5$ ya da $\alpha = 3N - 6$ serbestlik dereceleri biliniyorsa ; titreşim entropisi; molekülün sahip olduğu tüm titreşim modları üzerinden toplam alınarak, iki atomlu ideal gazlar için verilen (2.19) eşitliğinin düzenlenmesi ile elde edilen

$$S_{\text{tit}} = R \sum_i \left\{ g_{\text{tit},i} \left[-\ln(1 - e^{-x_i}) + \frac{x_i}{(e^{x_i} - 1)} \right] \right\} \quad (2.32)$$

eşitliğinden hesaplanır.

Bu çalışma da toplam entropi değeri; CO_2 , CS_2 , H_2O , H_2S , SO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , NH_3 , CH_4 , C_6H_6 , C_6H_{12} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ve $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ molekülleri için(ki dönme katkısı iki farklı yöntemle bulunarak toplam entropiye katkıları ayrı ayrı ele alınmıştır) hesaplanarak deneysel değerleri ile karşılaştırılmıştır.

2.3.2. Çok atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri

Çok atomlu ideal gazların ısı kapasitesine de yine tek atomlu gazlardan farklı olarak dönme ve titreşimsel katkılar söz konusudur. Böylece toplam ısı kapasiteleri, aynen iki atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri (2.20) eşitliğinden hesaplanmıştır. Elektronik durumun ısı kapasitesine katkısı (2.10) eşitliğinde tanımlanmış olduğu gibi olmakla beraber çok atomlu ideal gazlarda da elektronik katkı çok küçük olduğundan dolayı çalışmada ihmal edilmiştir.

Isı kapasitesini hesaplamak için yine dönme ve titreşimsel katkıların bulunması yeterli olacaktır.

$$\text{Dönme ısı kapasitesi eş bölüşüm teoreminden, çizgisel moleküller için;} \\ C_{v,d} = (2/2)R \quad (2.33)$$

ve açılı moleküller için de

$$C_{v,d} = (3/2)R \quad (2.34)$$

eşitliklerinden hesaplanmıştır.

Çok atomlu moleküller için titreşim ısı kapasitesi de;

$$C_{p_{tit}} = R \sum_i \left[\frac{x_i^2 e^{x_i}}{(e^{x_i} - 1)^2} \right] \quad (2.35)$$

bağıntısı ile hesaplanmıştır (McQuarrie, D.A., 1973). Burada x_i daha önceki bölümde tanımlandığı gibidir. $\bar{\nu}$ ise molekülün titreşim frekansını göstermektedir.

Çalışmanın bu bölümünde öteleme, dönme ve titreşimsel katkılar; CO₂, CS₂, H₂O, H₂S, SO₂, C₂H₂, C₂H₄, NH₃, CH₄, C₆H₆, C₆H₁₂, C₄H₄O ve C₄H₄S molekülleri için hesaplanarak, (2.20) eşitliğinde yerine konulmuş ve teorik olarak hesaplanan ısı kapasiteleri, deneysel olarak bulunan değerleri ile karşılaştırılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Tek Atomlu İdeal Gazlar

3.1.1. Tek atomlu ideal gazların istatistik yöntemlerle entropilerinin hesaplanmasına ait bulgular

Çizelge 3.1. Bazı Tek Atomlu Gazların Standart Entropileri ($J K^{-1} mol^{-1}$)

Atom	$S_{deneysel}^0$ *	S_o^0	S_{el}^0	S_{hes}^0	% Hata
H	114.713	108.908	5.763	114.671	0.04
He	126.150	126.107	0.000	126.107	0.03
O	161.055	143.387	17.645	161.032	0.01
F	158.754	145.530	13.172	158.702	0.03

*(Alberty, R. A., 1980)

Bazı tek atomlu ideal gazlar için istatistik yöntemle hesaplanan öteleme entropisi, elektronik entropi ve toplam entropi Çizelge 3.1'de görülmektedir. Çizelge 2.2'de ki veriler kullanılarak, öteleme hareketinin entropiye katkısı (2.3) eşitliği ile ; elektronik katkısı ise (2.5) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır. Elektronik ve öteleme hareketlerinin toplam entropiye katkıları ise (2.7) eşitliğinden bulunarak deney değerleri ile karşılaştırılmış ve bağıl hata değerleri Çizelge 3.1'in son sütununda verilmiştir.

3.1.2. Tek atomlu ideal gazların istatistik yöntemlerle ısı kapasitelerinin hesaplanmasına ait bulgular

Çizelge 3.2. Bazı Tek Atomlu Gazların Isı Kapasiteleri ($J K^{-1} mol^{-1}$)

Atom	$Cp_{deneysel}^0$ *	Cp_o^0	Cp_{el}^0	Cp_{hes}^0	% Hata
H	20.784	20.786	0.000	20.786	0.01
He	20.786	20.786	0.000	20.786	0.00
O	21.912	20.786	1.119	21.905	0.03
F	22.744	20.786	1.961	22.747	0.01

*(Alberty, R. A., 1980)

Çizelge 2.2'deki veriler kullanılarak hesaplanan öteleme, elektronik ve toplam ısı kapasitesi değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir. Burada öteleme hareketinin toplam ısı

kapasitesine katkısını hesaplamak için (2.9) eşitliği ve elektronik durumun katkısını hesaplamak için de (2.12) ve (2.14) eşitlikleri kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar (2.15) eşitliğinde yerine yazılarak toplam ısı kapasitesi her bir atom için hesaplanmış ve deney değerleri ile karşılaştırılarak bağıl hata değerleri Çizelge 3.2'nin son sütununda verilmiştir.

3.2. İki Atomlu İdeal Gazlar

3.2.1. İki atomlu ideal gazların entropileri

3.2.1.1. İki atomlu bazı ideal gaz moleküllerinin istatistik yöntemlerle entropilerinin hesaplanmasına ait bulgular

Çizelge 3.3. Özdeş Çekirdekli ve Farklı Çekirdekli İki Atomlu Bazı Moleküllerin İstatistik Yöntemle Hesaplanan Standart Entropileri ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

Molekül	S_{deneysel}^0 *	S_{o}^0 ¹	S_{d}^0 ²	S_{d}^0 ³	S_{tit}^0 ⁴	S_{hes}^0 ⁵	S_{hes}^0 ⁶	% Hata ⁷	% Hata ⁸
N ₂	191.610	150.374	41.081	41.081	0.001	191.456	191.456	0.08	0.08
F ₂	202.780	154.175	47.821	47.821	0.530	202.526	202.526	0.13	0.13
Cl ₂	223.066	161.956	58.743	58.743	2.143	222.842	222.842	0.10	0.10
Br ₂	245.463	172.090	67.830	67.830	5.403	245.323	245.323	0.06	0.06
I ₂	260.690	177.860	74.218	74.218	8.375	260.453	260.453	0.09	0.09
HF	173.799	146.175	27.366	27.365	0.000	173.541	173.540	0.14	0.14
HCl	186.908	153.660	33.034	33.034	0.000	186.694	186.694	0.11	0.11
HBr	198.695	163.602	34.880	34.880	0.000	198.482	198.482	0.11	0.11
HI	206.594	169.314	37.026	37.026	0.001	206.355	206.355	0.12	0.12

* (Alberty, R. A 1980), ¹ (2.3) eşitliği kullanılarak hesaplanan öteleme entropileri; ² (2.17) eşitliğinden hesaplanan dönme entropileri; ³ (2.18) eşitliğinden hesaplanan dönme entropileri; ⁴ (2.17) eşitliğinden hesaplanan titreşim entropisi değerleri; ⁵ (2.17) eşitliğinden bulunan dönme entropisi, öteleme ve titreşim entropilerinin katkıları ile (2.12) eşitliğinden hesaplanan toplam entropileri; ⁶ (2.18)'den hesaplanan dönme entropisi, öteleme ve dönme entropilerinin katkıları ile (2.12) eşitliğinden hesaplanan toplam entropi değerleri; ⁷ Çizelge de 7. sütunda verilen toplam entropi değerleri ile deneysel entropi değerlerinin karşılaştırılması ile elde edilen hata değerleri; ⁸ Çizelgede 8. sütunda verilen entropi değerleri ile deneysel entropi değerlerinin karşılaştırılması ile elde edilen bağıl hata değerleri.

İki atomlu moleküller için Çizelge 2.2'deki molekül sabitleri kullanılarak hesaplama yapılmıştır. İstatistik yöntemle hesaplanan bu değerlerin, deneysel değerleri ile oldukça uyumlu olduğu Çizelge 3.3'ten açıkça görülmektedir.

Çizelge 3.3'te bazı iki atomlu moleküller için öteleme, dönme ve titreşim serbestlik derecelerinin katkısıyla hesaplanan entropi değerleri, çalışılan bu moleküller için deneysel entropi değerleri ve son sütunlarda ise bağıl hata değerleri verilmiştir. Öteleme hareketinin toplam entropiye katkısı (2.3) eşitliği ile hesaplanmış ve çizelgenin

3.sütununda çalışılan her bir molekül için elde edilen sonuçlar verilmiştir. Çizelgenin 4. sütununda (2.17) eşitliğinden hesaplanan dönme entropileri; 5. sutunda (2.18) eşitliğinden hesaplanan dönme entropileri; 6. sütunda (2.19) eşitliğinden hesaplanan titreşim entropisi değerleri verilmiştir. 7. sütunda (2.3)'ten hesaplanan öteleme entropileri, (2.13) eşitliğinden bulunan dönme entropileri ve (2.19) eşitliğinden bulunan titreşim entropilerinin katkılarının (2.18) eşitliğinde yerine yazılması ile elde edilen toplam entropi değerleri verilmiştir. 8. sütunda ise öteleme ve titreşim entropilerinin katkıları aynı olmakla beraber dönme entropisinin toplam entropiye katkısını hesaplamak için (2.18) eşitliği kullanılmış ve toplam entropi yine (2.16) eşitliğinden hesaplanmıştır. 9. sütunda Çizelge 3.3'te 7. sütunda verilen toplam entropi değerlerinin, deneysel değerlerle kıyaslanması için hesaplanan bağıl hata değerleri; 10. sütunda ise Çizelge 3.3'te 8. sütunda verilen toplam entropi değerleri ile deneysel entropi değerlerinin karşılaştırılması ile elde edilen bağıl hata değerleri gösterilmiştir. Dönme entropilerini hesaplamak için kullanılan (2.17) ve (2.18) eşitlikleri ile aynı sonuçlar elde edilmiştir.

3.2.1.2. İki atomlu bazı ideal gaz moleküllerinin istatistik yöntemlerle hesaplanan entropilerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular

3.2.1.2.1. Özde çekirdekli

Çizelge 3.4. F₂ molekülünün entropisinin (J K⁻¹mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _ö	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	150.050	117.071	32.979	0.000
100	170.221	131.478	38.743	0.000
150	182.032	139.906	42.114	0.012
200	190.475	145.886	44.506	0.083
250	197.143	150.524	46.361	0.258
300	202.734	154.314	47.877	0.543
350	207.588	157.518	49.159	0.911
400	211.900	160.294	50.269	1.337

Çizelge 3.5. Cl₂ molekülünün entropisinin (JK⁻¹mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	168.753	124.851	43.902	0.000
100	188.946	139.259	49.665	0.022
150	200.959	147.687	53.036	0.236
200	209.827	153.667	55.428	0.732
250	217.001	158.305	57.283	1.413
300	223.069	162.095	58.799	2.175
350	228.331	165.299	60.081	2.951
400	232.977	168.075	61.191	3.711

Çizelge 3.6. Br₂ molekülünün entropisinin (JK⁻¹mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

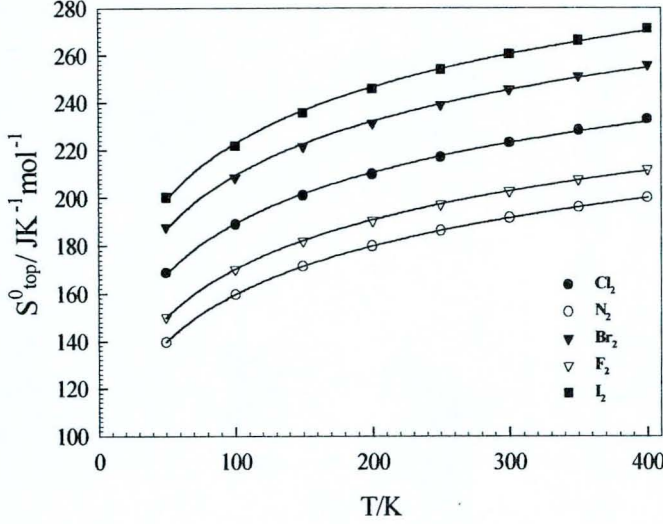
T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	187.982	134.986	52.988	0.008
100	208.596	149.394	58.751	0.451
150	221.538	157.822	62.122	1.594
200	231.259	163.801	64.514	2.944
250	239.061	168.440	66.370	4.251
300	245.561	172.229	67.885	5.447
350	251.131	175.434	69.167	6.530
400	255.992	178.209	70.277	7.506

Çizelge 3.7. I₂ molekülünün entropisinin (JK⁻¹mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	200.255	140.755	59.376	0.124
100	221.913	155.163	65.139	1.611
150	235.736	163.591	68.510	3.635
200	245.951	169.571	70.902	5.478
250	254.030	174.209	72.758	7.063
300	260.700	177.999	74.274	8.427
350	266.372	181.203	75.555	9.614
400	271.303	183.979	76.665	10.659

Çizelge 3.8. N₂ molekülünün entropisinin (JK⁻¹mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	139.509	113.269	26.240	0.000
100	159.679	127.677	32.002	0.000
150	171.479	136.105	35.374	0.000
200	179.851	142.085	37.766	0.000
250	186.344	146.723	39.621	0.000
300	191.651	150.513	41.137	0.001
350	196.138	153.717	42.416	0.005
400	200.037	156.492	43.529	0.016



Şekil 3.1. Cl_2 , N_2 , Br_2 , F_2 ve I_2 moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi

3.2.1.2.2. Farklı çekirdekler

Çizelge 3.9. HF molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi

T/K	S_{top}	S_{δ}	S_{d}	S_{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	121.561	109.071	12.490	0.000
100	141.756	123.478	18.278	0.000
150	153.560	131.906	21.654	0.000
200	161.934	137.886	24.048	0.000
250	168.428	142.524	25.904	0.000
300	173.734	146.314	27.420	0.000
350	178.220	149.518	28.702	0.000
400	182.107	152.294	29.813	0.000

Çizelge 3.10. HCl molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi

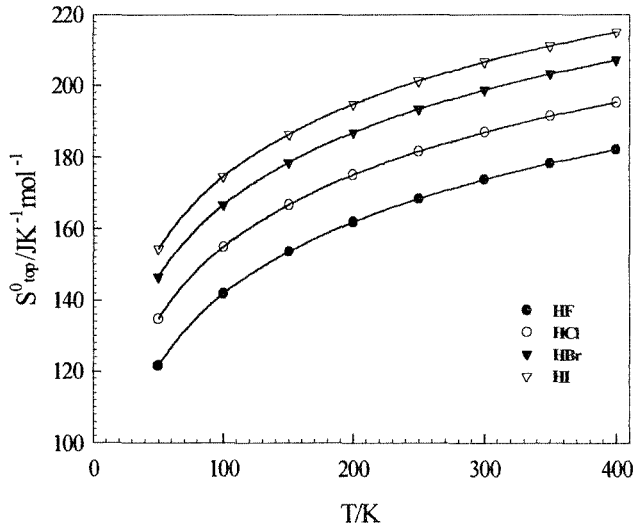
T/K	S_{top}	S_{δ}	S_{d}	S_{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	134.740	116.556	18.184	0.000
100	154.918	130.964	23.954	0.000
150	166.718	139.392	27.326	0.000
200	175.090	145.372	29.718	0.000
250	181.584	150.010	31.574	0.000
300	186.890	153.800	33.090	0.000
350	191.376	157.004	34.372	0.000
400	195.261	159.779	35.482	0.000

Çizelge 3.11. HBr molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi

T/K	S_{top}	S_{o}	S_{d}	S_{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	146.531	126.498	20.033	0.000
100	166.705	140.905	25.800	0.000
150	178.505	149.333	29.172	0.000
200	186.877	155.313	31.564	0.000
250	193.371	159.951	33.420	0.000
300	198.677	163.741	34.936	0.000
350	203.164	166.945	36.217	0.002
400	207.055	169.721	37.328	0.006

Çizelge 3.12. HI molekülünün entropisinin ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi

T/K	S_{top}	S_{o}	S_{d}	S_{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	154.390	132.209	22.181	0.000
100	174.563	146.617	27.946	0.000
150	186.364	155.045	31.319	0.000
200	194.735	161.025	33.710	0.000
250	201.228	165.663	35.565	0.000
300	206.535	169.453	37.081	0.001
350	211.026	172.657	38.363	0.006
400	214.925	175.433	39.473	0.019

**Şekil 3.2.** HF, HCl, HBr ve HI moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi

Çalışılan tüm iki atomlu moleküllerde, sıcaklıkla entropi değişimlerinin hesaplanması için Çizelge 2.3'deki veriler kullanılmıştır. Toplam entropiye öteleme hareketinin katkısı (2.3); dönme hareketinin katkısı (2.18) ve titreşim hareketinin katkısı da (2.19) eşitliklerinden hesaplanmıştır. Hesaplanan her bir serbestlik derecesinin

katkılarından elde edilen toplam entropi değerleri 0 K'den 400 K'e kadar değişik sıcaklıklar için hesaplanmış ve çizelgeler halinde verilmiştir. Şekil 1'de özdeş çekirdekli bazı iki atomlu ideal gaz molekülleri için sıcaklıkla entropinin değişimi; Şekil 3.2'de ise farklı çekirdekli bazı iki atomlu moleküller için sıcaklıkla entropi değişimleri şematize edilmiştir.

3.2.2. İki atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri

3.2.2.1. İki atomlu bazı ideal gaz moleküllerinin istatistik yöntemlerle ısı kapasitelerinin hesaplanmasına ait bulgular

Daha önceki bölümlerde de bahsedildiği gibi herhangi bir molekül için toplam serbestlik derecesi; N moleküldeki atom sayısını göstermek üzere $3N$ 'dir. İki atomlu moleküller için 6 tane serbestlik derecesi vardır. Bunlardan 3 tanesi öteleme, 2'si dönme ve 1 tanesi de titreşim serbestlik derecesidir.

Çizelge 3.13. Özdeş Çekirdekli ve Farklı Çekirdekli Bazı İki Atomlu Moleküllerin İstatistik Yöntemle Hesaplanan Isı Kapasiteleri ($\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

Molekül	$C_{p_{\text{deneyssel}}}^0$	$C_{p_{\text{ö}}}^0$	$C_{p_{\text{d}}}^0$	$C_{p_{\text{tit}}}^0$	$C_{p_{\text{hes}}}^0$	% Hata ⁵
N ₂	29.1250	20.7860	8.3144	0.0120	29.1120	0.045
F ₂	31.3000	20.7860	8.3144	1.9550	31.0550	0.780
Cl ₂	33.9070	20.7860	8.3144	4.6230	33.7230	0.520
Br ₂	36.0200	20.7860	8.3144	6.8120	35.9124	0.300
I ₂	36.9000	20.7860	8.3144	7.6080	36.7084	0.520
HF	29.1000	20.7860	8.3330	0.0000	29.1190	0.065
HCl	29.1200	20.7860	8.3149	0.0000	29.1010	0.060
HBr	29.1420	20.7860	8.3147	0.0000	29.1010	0.140
HI	29.1580	20.7860	8.3146	0.0000	29.1020	0.190

*(Alberty, R. A, 1980), ¹ (2.9) eşitliğinden hesaplanan öteleme ısı kapasiteleri, ² (2.23) eşitliğinden hesaplanan dönme ısı kapasiteleri, ³ (2.24) eşitliğinden hesaplanan titreşim ısı kapasiteleri, ⁴ (2.22) eşitliğinden istatistik yöntemle hesaplanan toplam ısı kapasiteleri, ⁵ ölçülen yani deneysel ısı kapasitesi değerleri ile istatistik olarak hesaplanan değerleri arasındaki bağıl hata değerleri

Öteleme hareketinin toplam ısı kapasitesine katkısı eş bölüşüm teoreminden hesaplanmış olup çalışılan tüm moleküller için değeri; $20.786 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 'dir. Dönme hareketinin ısı kapasitesine katkısı (2.21) eşitliğinden ve titreşim hareketinin toplam ısı

kapasitesine katkısı ise (2.22) eşitliğinden hesaplanmıştır. Öteleme, dönme ve titreşim serbestlik derecelerinin katkıları da (2.20) eşitliğinde yerine yazılarak toplam ısı kapasitesi değeri çalışılan her bir molekül için hesaplanmış ve deney değerleri ile karşılaştırılarak tüm sonuçlar Çizelge 3.13’de verilmiştir.

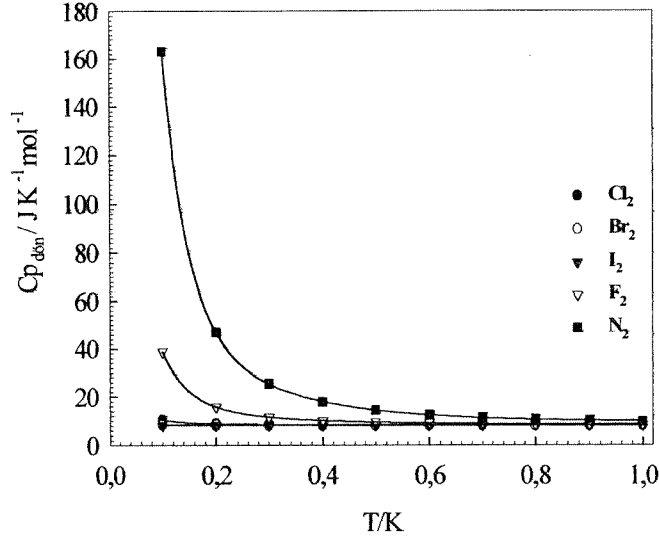
Çizelge 3.13’te özdeş çekirdekli ve farklı çekirdekli iki atomlu gaz molekülleri için öteleme, dönme ve titreşimsel katkılarla hesaplanan ısı kapasitesi değerleri verilmiştir. Molekülün sahip olduğu öteleme, dönme ve titreşimsel katkıları hesaplamak için Çizelge 2.3’teki molekül sabitlerinden yararlanılmıştır. Öteleme hareketinin ısı kapasitesine katkısı; (2.9) eşitliğinden hesaplanmıştır ve tüm iki atomlu moleküller için eş bölüşüm teoremine göre $20.786 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ değerine sahiptir. Dönme ısı kapasitesi (2.21) eşitliğinden ve titreşim ısı kapasitesi de (2.22) eşitliğinden ayrı ayrı hesaplanmıştır. Toplam ısı kapasitesi ise (2.20) eşitliğinde her bir serbestlik derecesinin yerine yazılması ile hesaplanmış ve dencysel değerlerle karşılaştırılarak bağıl hata değerleri her bir molekül için Çizelge (3.13)’ün son sütununda verilmiştir.

3.2.2.2. İki atomlu bazı moleküllerin istatistik yöntemlerle hesaplanan dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular

3.2.2.2.1. Özdeş çekirdekli

Çizelge 3.14. Özdeş çekirdekli bazı iki atomlu moleküllerin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

T/K	$C_{p,d} / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$				
	Cl_2	Br_2	I_2	F_2	N_2
0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1	10.5263	8.5630	8.3679	38.9182	163.1660
0.2	8.8674	8.3765	8.3278	15.9654	47.0273
0.3	8.5602	8.3420	8.3203	11.7148	25.5201
0.4	8.4526	8.3299	8.3177	10.2271	17.9926
0.5	8.4029	8.3243	8.3165	9.5385	14.5085
0.6	8.3758	8.3213	8.3159	9.1645	12.6158
0.7	8.3595	8.3195	8.3155	8.9390	11.4746
0.8	8.3490	8.3185	8.3152	8.7926	10.7340
0.9	8.3417	8.3175	8.3151	8.6922	10.2261
1.0	8.3365	8.3169	8.3149	8.6204	9.8629
5.0	8.3153	8.3145	8.3144	8.3266	8.3763
10.0	8.3146	8.3144	8.3144	8.3175	8.3299
15.0	8.3145	8.3144	8.3144	8.3158	8.3213
20.0	8.3145	8.3144	8.3144	8.3152	8.3183
25.0	8.3144	8.3144	8.3144	8.3149	8.3169

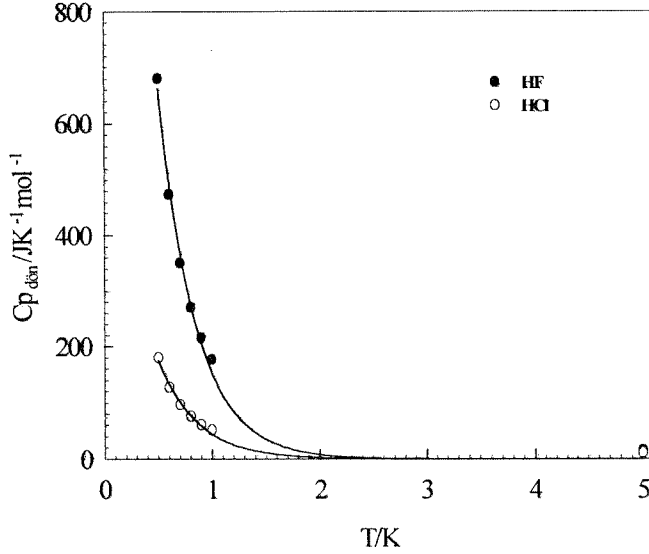


Şekil 3.3. Cl₂, Br₂, I₂, F₂ ve N₂ moleküllerinin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

3.2.2.2.2. Farklı çekirdekler

Çizelge 3.15. Farklı çekirdekli bazı iki atomlu moleküllerin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

T/K	Cp _d / JK ⁻¹ mol ⁻¹			
	HF	HCl	HBr	HI
0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1	16789.3000	4299.6100	2761.0500	1651.3300
0.2	4203.5700	1081.1400	696.4990	419.0680
0.3	1872.8700	485.1250	314.1740	190.8720
0.4	1057.1300	276.5200	180.3610	111.0030
0.5	679.5550	179.9660	118.4240	74.0350
0.6	474.4540	127.5170	84.7794	53.9537
0.7	350.7840	95.8918	64.4928	41.8453
0.8	270.5180	75.3659	51.3260	33.9865
0.9	215.4880	61.2933	42.2988	28.5985
1.0	176.1250	51.2273	35.8418	24.7446
5.0	15.0270	10.0309	9.4155	8.9716
10.0	9.9930	8.7435	8.5897	8.4787
15.0	9.0600	8.5051	8.4367	8.3874
20.0	8.7340	8.4217	8.3832	8.3555
25.0	8.5830	8.3831	8.3584	8.3407



Şekil 3.4. HCl ve HF moleküllerinin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

Dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişiminin hesaplanması için (2.21) eşitliği 25 K'e kadar kullanılmıştır. Çizelge 3.14'te F₂, Cl₂, Br₂, I₂ ve N₂ ; Çizelge 3.15'te ise HF, HCl, HBr ve HI molekülleri için hesaplanan sonuçlar verilmiştir. Yine Çizelge 3.14'ten elde edilen sonuçlar için 1 K'e kadar ki hesaplanan ısı kapasitesi değerleri Şekil 3.14'te ve Çizelge 3.15'ten elde edilen sonuçlar için de 5 K sıcaklığına kadar bulunan ısı kapasitesi değerleri, HCl ve HF molekülleri için Şekil 3.4'te şematize edilmiştir. Farklı çekirdekli çalışılan bu moleküller için elde edilen sonuçlar Çizelge 3.15'ten de görüleceği üzere birbirine yakın olduğundan ve eğriler çakıştığından dolayı Şekil 3.4'te yalnızca HF ve HCl molekülleri için elde edilen sonuçlar gösterilmiştir. Çizelgelerden de görüleceği gibi sıcaklık artırıldıkça ısı kapasitesinin değeri eş bölüşüm değerine yaklaşmaktadır ki bu değer tüm iki atomlu ideal gaz molekülleri için R (8.3144 J K⁻¹ mol⁻¹)'ye eşittir.

3.2.2.3. İki atomlu bazı moleküllerin istatistik yöntemlerle hesaplanan titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular

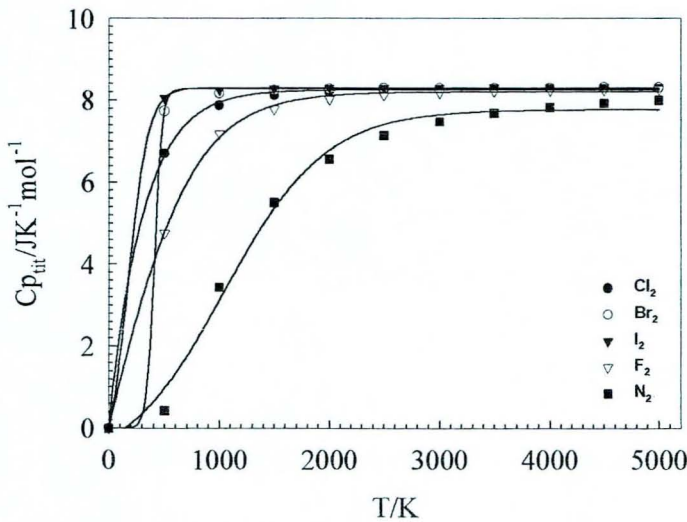
3.2.2.3.1. Özdeş çekirdekli

Titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişiminin hesaplanması için (2.22) eşitliği kullanılmıştır. Çizelge 3.16'da özdeş çekirdekli iki atomlu moleküller için 5000 K'e kadar titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Yine Çizelge 3.16'da ki

veriler yardımıyla titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.5'te şematize edilmiştir. Şekil 3.5'ten de açıkça görüleceği gibi iki atomlu moleküller için sıcaklıkla arttıkça ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi sabit bir değer olan ve R (ideal gaz sabiti)'e yaklaşmaktadır. Zaten tüm iki atomlu moleküller için titreşim ısı kapasitesi yüksek sıcaklıklarda eş bölüşüm teoremine göre $8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir.

Çizelge 3.16. Özdeş çekirdekli iki atomlu moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

T/K	$C_{p_{\text{tit}}} / \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$				
	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂	N ₂
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
500	4.7585	6.6990	7.7389	8.0546	0.4299
1000	7.1905	7.8704	8.1658	8.2485	3.4348
1500	7.7907	8.1135	8.2480	8.2850	5.5128
2000	8.0148	8.2006	8.2770	8.2979	6.5723
2500	8.1211	8.2414	8.2904	8.3038	7.1439
3000	8.1796	8.2636	8.2977	8.3070	7.4793
3500	8.2151	8.2770	8.3021	8.3090	7.6907
4000	8.2382	8.2858	8.3050	8.3103	7.8317
4500	8.2542	8.2919	8.3070	8.3111	7.9302
5000	8.2656	8.2961	8.3084	8.3118	8.0015



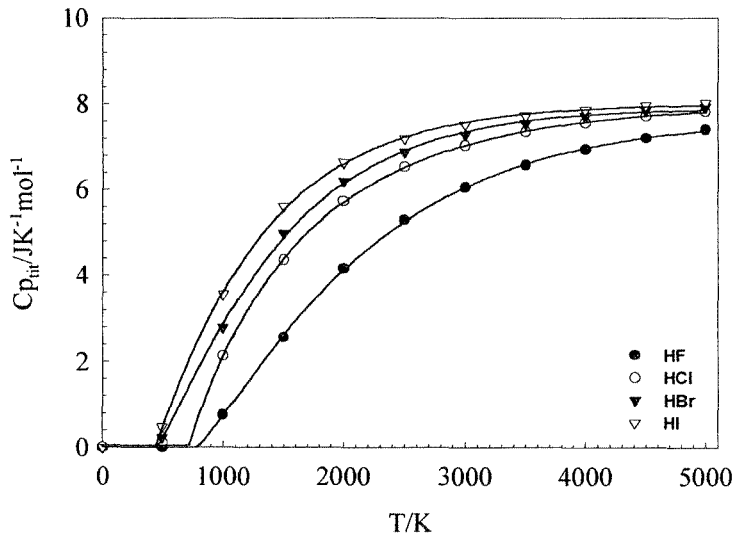
Şekil 3.5. Cl₂, Br₂, I₂, F₂ ve N₂ moleküllerinin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

3.2.2.3.2. Farklı çekirdekler

Çizelge 3.17. Farklı çekirdekli iki atomlu moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

T/K	$C_{p_{tit}} / JK^{-1}mol^{-1}$			
	HF	HCl	HBr	HI
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
500	0.0079	0.1121	0.2347	0.4759
1000	0.7653	2.1359	2.7859	3.5552
1500	2.5636	4.3615	4.9774	5.6053
2000	4.1613	5.7289	6.1918	6.6300
2500	5.2845	6.5309	6.8716	7.1890
3000	6.0445	7.0225	7.2782	7.5123
3500	6.5655	7.3403	7.5373	7.7157
4000	6.9324	7.5558	7.7113	7.8513
4500	7.1982	7.7079	7.8334	7.9459
5000	7.3958	7.8189	7.9222	8.0144

Yine farklı çekirdekli iki atomlu moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin hesaplanması için de özdeş çekirdekli moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin hesaplanması için kullanılan bağıntı geçerlidir. Çizelge 3.17’de HF, HCl, HBr ve HI moleküllerinin 5000 K’e kadar titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi tablo halinde verilmiş ve bu veriler kullanılarak titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.6’da şematize edilmiştir.



Şekil 3.6. HF, HCl, HBr ve HI moleküllerinin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

3.3. Çok Atomlu İdeal Gazlar

3.3.1. Çok atomlu ideal gazların entropileri

3.3.1.1. Çok atomlu ideal gazların istatistik yöntemlerle entropilerinin hesaplanmasına ait bulgular

Çok atomlu moleküllerin termodinamik büyüklüklerinin hesaplanması için daha önceki bölümde verilmiş olan Çizelge 2.4'teki molekül sabitleri kullanılmıştır. Öteleme hareketinin entropiye katkısını hesaplamak amacıyla, aynen iki atomlu moleküllerde olduğu gibi (2.3) eşitliği kullanılmıştır ve Çizelge 3.18'in 3. sütununda, çalışılan her bir molekül için sonuçlar verilmiştir.

Dönme hareketi ise çok atomlu moleküllerde yine iki ayrı yaklaşımla hesaplanmış ve toplam entropiye katkıları ayrı ayrı verilmiştir. Çizelge 3.18'in 4. sütununda (2.31) eşitliğinden; 5. sütunda ise (2.29) eşitliğinden hesaplanan dönme bölüşüm fonksiyonlarının aynen iki atomlu moleküller için verilen (2.18) eşitliğinde yerine yazılması ile hesaplanan dönme entropiler değerleri verilmiştir.

(2.32) eşitliğinden hesaplanan titreşim entropileri değerleri ise Çizelge 3.18'in 6.sütununda gösterilmiştir.

Çizelge 3.18'in 7. sütununda: (2.3) eşitliğinden bulunan öteleme entropisi, (2.31) eşitliğinden bulunan dönme entropisi ve (2.32) eşitliğinden bulunan titreşim entropilerinin katkılarının (2.16) eşitliğinde yerine yazılması ile hesaplanan toplam entropiler; 8. sütununda ise (2.3) eşitliğinden bulunan öteleme entropisi, (2.29)eşitliğinden hesaplanan dönme entropisi ve (2.32) eşitliğinden bulunan titreşim entropilerinin katkılarının (2.16) eşitliğinde yerine yazılması ile hesaplanan toplam entropiler çalışılan tüm çok atomlu moleküller için verilmiştir.

Çizelge 3.18'de 9. sütunda: çizelgenin 7. sütununda verilen toplam entropi değerleri ile deneysel entropi değerleri arasındaki bağıl hata değerleri; 10. sütunda ise Çizelgede 8. sütunda verilen entropi değerleri ile deneysel entropi değerlerinin karşılaştırılması ile elde edilen bağıl hata değerleri verilmiştir.

İstatistik yöntemle hesaplanmış olan toplam entropi değerleri değişik kaynaklardan bulunmuştur.

Çizelge 3.18. Bazı Çok Atomlu Moleküllerin Standart Entropileri ($J K^{-1} mol^{-1}$)

Molekül	$S_{deneysel}^0$	S_o^0	S_d^0	S_d^0	S_{tit}^0	S_{hes}^0	S_{hes}^0	% Hata ⁷	% Hata ⁸
CO ₂	213.740*	156.008	54.685	54.686	2.963	213.656	213.657	0.04	0.04
CS ₂	237.651*	162.842	65.328	65.315	9.678	237.848	237.835	0.08	0.08
H ₂ O	188.825*	144.868	43.643	43.643	0.033	188.544	188.544	0.15	0.15
H ₂ S	205.790*	152.453	52.530	52.524	0.188	205.165	205.165	0.3	0.30
SO ₂	248.220*	160.689	85.652	85.652	2.864	249.205	249.205	0.4	0.40
C ₂ H ₂	200.940*	149.462	45.542	45.557	5.868	200.872	200.887	0.03	0.03
C ₂ H ₄	219.560*	150.392	66.883	66.883	2.463	219.728	219.738	0.08	0.08
NH ₃	192.450*	144.167	42.136	51.271	1.007	187.310	196.445	2.67	2.10
CH ₄	186.264*	143.422	42.411	42.460	0.417	186.250	186.229	0.01	0.02
C ₆ H ₆	269.310*	163.162	86.574	98.849	19.522	269.258	281.991	0.02	4.70
C ₆ H ₁₂	298.350*	167.050	106.230	115.530		273.280	282.580	8.4	5.29
C ₄ H ₄ O	266.940*	161.458	95.330	95.330	6.960	263.748	263.748	1.2	1.2
C ₄ H ₄ S	284.094*	164.087	99.827	99.827	5.438	269.354	269.354	8.55	8.55

*(Alberty, R. A, 1980), (Dewar, M. C. S., Ford, G. P., 1977), ¹ (2.3) eşitliği kullanılarak hesaplanan öteleme entropileri; ² (2.31) eşitliğinden hesaplanan dönme entropileri; ³ (2.29) eşitliğinden hesaplanan dönme bölüşüm fonksiyonlarının aynen iki atomlu moleküller için verilen (2.18) eşitliğinde yerine yazılması ile hesaplanan dönme entropileri; ⁴ (2.32) eşitliğinden hesaplanan titreşim entropileri değerleri; ⁵ (2.31) eşitliğinden bulunan dönme entropisi, (2.3) eşitliğinden bulunan öteleme entropisi ve (2.32) eşitliğinden bulunan titreşim entropilerinin katkılarının (2.16) eşitliğinde yerine yazılması ile hesaplanan toplam entropiler; ⁶ (2.29) eşitliğinden hesaplanan dönme entropisi, (2.3) eşitliğinden bulunan öteleme entropisi ve (2.32) eşitliğinden bulunan titreşim entropilerinin katkılarının (2.16) eşitliğinde yerine yazılması ile hesaplanan toplam entropiler; ⁷ Çizelge de 7. sütunda verilen toplam entropi değerleri ile deneysel entropi değerleri arasındaki bağıl hata değerleri; ⁸ Çizelgede 8. sütunda verilen entropi değerleri ile deneysel entropi değerlerinin karşılaştırılması ile elde edilen bağıl hata değerleri.

3.3.1.2. Çizgisel çok atomlu bazı moleküllerin entropilerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular

Çok atomlu moleküllerin, entropilerinin sıcaklıkla değişiminin hesaplanmasında (2.16) eşitliği kullanılmıştır. 0-400 K arasındaki sıcaklıklar için tüm çalışılan moleküllerde; öteleme entropisinin katkısı (2.3) eşitliğinden; dönme hareketinin katkısı (2.18) eşitliğinden ve titreşim hareketinin katkısı da (2.19) eşitliğinden bulunarak (2.16) eşitliğinde yerine yazılması ile hesaplanmıştır.

CO₂, CS₂ ve C₂H₂ molekülleri için: toplam entropi değerlerinin yanı sıra, öteleme, dönme ve titreşim entropilerinin 0-400 K aralığında ki değişimleri, sırayla Çizelge 3.19, Çizelge 3.20 ve Çizelge 3.21 'de verilmiştir. Ayrıca, Şekil 3.7'de yine, adı geçen bu çizgisel çok atomlu moleküller için, entropinin belirtilen sıcaklık aralığındaki

değişimi, Çizelge 3.19; Çizelge 3.20 ve Çizelge 3.21'deki veriler yardımıyla aynı koordinatlar üzerinde çizilerek şematize edilmiştir.

Çizelge 3.19. CO₂ molekülünün entropisinin (J K⁻¹ mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

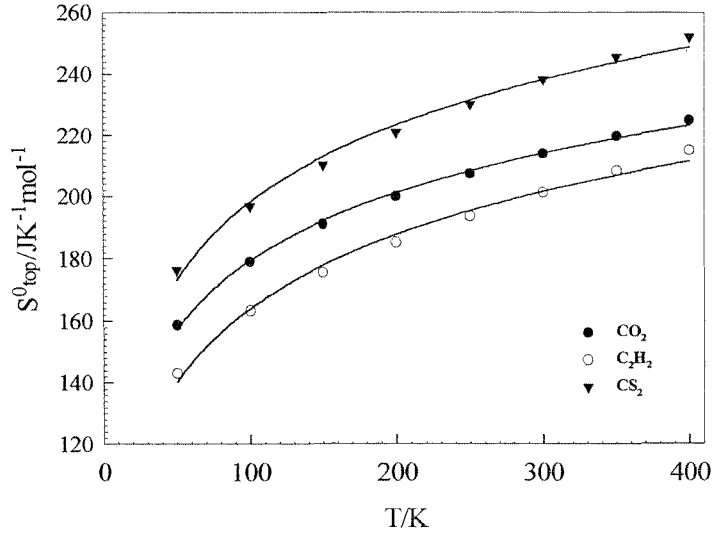
T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	158.739	118.900	39.839	0.000
100	178.922	133.308	45.602	0.012
150	190.912	141.736	48.973	0.203
200	199.875	147.715	51.365	0.795
250	207.331	152.354	53.221	1.756
300	213.823	156.143	54.736	2.944
350	219.614	159.348	56.018	4.238
400	224.816	162.123	57.128	5.565

Çizelge 3. 20. CS₂ molekülünün entropisinin (J K⁻¹ mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
50	176.2210	125.7380	50.4803	0.0022
100	196.7610	140.1460	56.2391	0.3761
150	210.1010	148.5740	59.6088	1.9181
200	220.8540	154.5530	62.0000	4.3010
250	230.0630	159.1920	63.8549	7.0165
300	238.1410	162.9810	65.3705	9.7896
350	245.3400	166.1860	66.6519	12.5024
400	251.8340	168.9610	67.7620	15.1110

Çizelge 3.21. C₂H₂ molekülünün entropisinin (J K⁻¹ mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
50	143.0570	112.3570	30.6998	0.0000
100	163.2580	126.7650	36.4629	0.0300
150	175.4700	135.1930	39.8342	0.4430
200	185.0560	141.1730	42.2261	1.6570
250	193.4830	145.8110	44.0814	3.5910
300	201.1660	149.6010	45.5973	5.9680
350	208.2390	152.8050	46.8789	8.5550
400	214.7790	155.5800	47.9892	11.2100



Şekil 3.7. CO₂, CS₂ C₂H₂ moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi

3.3.1.3. Düşük simetrik bazı çok atomlu moleküllerin entropilerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular

Düşük mol kütleli açılı çok atomlu moleküller için aynen çizgisel çok atomlu moleküller için kullanılan eşitlikler yardımıyla hesaplanan öteleme, dönme, titreşim ve toplam entropi değerleri 0-400 K aralığındaki sıcaklıklar için hesaplanmıştır. Bulunan sonuçlar H₂O molekülü için Çizelge 3.22'de; H₂S molekülü için Çizelge 3.23'de ve SO₂ molekülü içinde Çizelge 3.24'te verilmiştir. Çizelge 3.22, Çizelge 3.23 ve Çizelge 3.24'teki veriler yardımıyla yukarıda belirtilen sıcaklık aralığında entropinin sıcaklıkla değişimi ise yine çizgisel çok atomlu moleküllerde olduğu gibi aynı grafik üzerinde gösterilmek üzere Şekil 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.22. H₂O molekülünün entropisinin (JK⁻¹mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

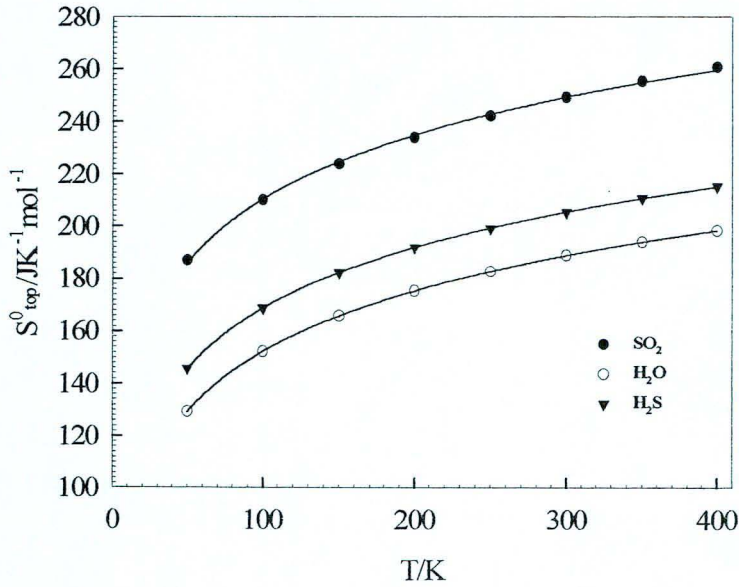
T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.0000
50	129.144	107.764	21.3802	0.0000
100	152.197	122.172	30.0249	0.0000
150	165.682	130.600	35.0817	0.0000
200	175.250	136.579	38.6695	0.0011
250	182.679	141.218	41.4525	0.0087
300	188.767	145.007	43.7263	0.0341
350	193.950	148.212	45.6489	0.0890
400	198.482	150.987	47.3142	0.1807

Çizelge 3.23. H₂S molekülünün entropisinin (JK⁻¹mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _δ	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.0000
50	145.599	115.338	30.2609	0.0000
100	168.652	129.746	38.9055	0.0000
150	182.138	138.174	43.9623	0.0012
200	191.862	144.154	47.5502	0.1582
250	199.197	148.792	50.3332	0.07148
300	205.380	152.582	52.607	0.1912
350	210.698	155.786	54.5295	0.3820
400	215.396	158.561	56.1949	0.6400

Çizelge 3.24. SO₂ molekülünün entropisinin (JK⁻¹mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _δ	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	186.976	123.585	63.3892	0.0016
100	210.068	137.992	72.0338	0.0422
150	223.859	146.420	77.0906	0.3485
200	234.051	152.400	80.6785	0.9725
250	242.286	157.038	83.4614	1.7864
300	249.257	160.828	85.7353	2.6934
350	255.334	164.032	87.6578	3.6442
400	260.744	166.808	89.3231	4.6133



Şekil 3. 8. SO₂, H₂O ve H₂S moleküllerinin entropilerinin (J K⁻¹ mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

3.3.1.4. Yüksek mol kütleli bazı çok atomlu moleküllerin entropilerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular

Yukarda bahsedildiği gibi, yüksek mol kütleli moleküllere de aynı yöntem uygulanmıştır. Ancak, özellikle yüksek simetrik olan CH_4 , NH_3 ve C_6H_6 molekülleri için yapılan hesaplamalar oldukça karmaşıktır. Diğer tüm çok atomlu moleküllerde olduğu gibi yüksek mol kütleli moleküllerde de aynı sıcaklık aralığında, öteleme, dönme, titreşim ve toplam entropi değerlerini hesaplamak için aynı eşitlikler kullanılmıştır. Çizelge 3.25'te NH_3 molekülü için; Çizelge 3.26'da C_2H_4 molekülü için; Çizelge 3.27'de CH_4 molekülü için ve Çizelge 3.28'de de C_6H_6 molekülü için hesaplamalar sonucunda elde edilen değerler verilmiştir.

Çizelge 3.25. NH_3 molekülünün entropisinin ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi

T/K	S_{top}	S_{o}	S_{d}	S_{tit}
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
50	126.9360	107.0620	19.8737	0.0000
100	149.9880	121.4700	28.5183	0.0001
150	163.4810	129.8980	33.5751	0.0079
200	173.1050	135.8780	37.1630	0.0638
250	180.6840	140.5160	39.9460	0.2219
300	187.0390	144.3060	42.2198	0.5127
350	192.5940	147.5100	44.1423	0.9421
400	197.5950	150.2860	45.8077	1.5009

Çizelge 3.26. C_2H_4 molekülünün entropisinin ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$) sıcaklıkla değişimi

T/K	S_{top}	S_{o}	S_{d}	S_{tit}
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
50	157.9080	113.2870	44.6208	0.0000
100	180.9620	127.6950	53.2654	0.0012
150	194.5000	136.1230	58.3222	0.0548
200	204.3830	142.1030	61.9101	0.3697
250	212.6030	146.7410	64.6931	1.1685
300	220.0260	150.5310	66.9669	2.5282
350	227.0280	153.7350	68.8894	4.4035
400	233.7610	156.5100	70.5547	6.6963

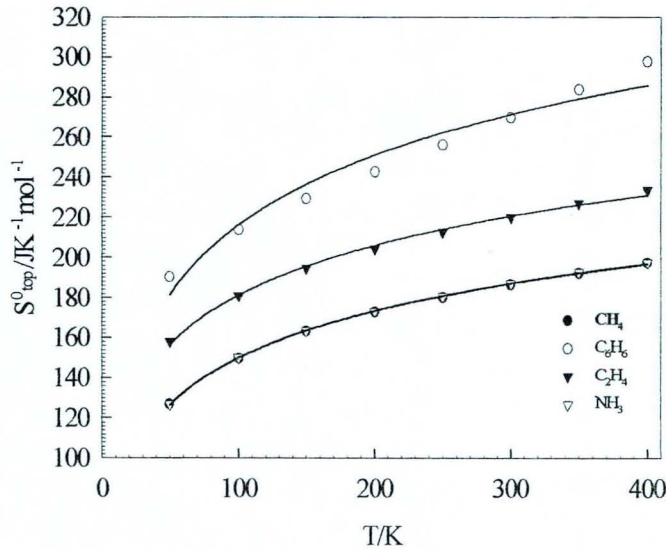
Çizelge 3.27. CH₄ molekülünün entropisinin (J K⁻¹ mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	126.779	106.317	20.462	0.000
100	149.674	120.725	28.9494	0.000
150	163.108	129.153	33.9539	0.0013
200	172.673	135.133	37.5156	0.0245
250	180.192	139.771	40.2829	0.1385
300	186.539	143.561	42.5463	0.4317
350	192.188	146.765	44.4613	0.9615
400	197.402	149.540	46.1211	1.7405

Çizelge 3.28. C₆H₆ molekülünün entropisinin (J K⁻¹ mol⁻¹) sıcaklıkla değişimi

T/K	S _{top}	S _o	S _d	S _{tit}
0	0.000	0.000	0.000	0.000
50	190.371	126.058	64.3111	0.0022
100	213.821	140.466	72.9557	0.3997
150	229.290	148.894	78.0125	2.3840
200	242.853	154.874	81.6004	6.3782
250	256.193	159.512	84.3833	12.2981
300	269.806	163.302	86.6572	19.8466
350	283.719	166.506	88.5797	28.6332
400	297.800	169.281	90.2450	38.2741

Çizelge 3.25; Çizelge 3.26; Çizelge 3.27; Çizelge 3.28'deki veriler yardımıyla çalışılan moleküller için elde edilen tüm sonuçlar aynı grafikte gösterilmek üzere Şekil 3.9'da şematize edilmiştir.



Şekil 3. 9. CH₄, C₂H₄ ve C₆H₆ ve NH₃ moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi

3.3.2. Çok atomlu ideal gazların ısı kapasiteleri

3.3.2.1. Çok atomlu ideal gazların istatistik yöntemlerle ısı kapasitelerinin hesaplanmasına ait bulgular

Çok atomlu moleküllerin termodinamik büyüklüklerinin hesaplanması için daha önceki bölümde verilmiş olan Çizelge 2.4'teki molekül sabitleri, entropi hesaplamalarında olduğu gibi ısı kapasiteleri hesaplamalarında da kullanılmıştır.

Çizelge 3.29. Bazı Çok Atomlu Moleküllerin Isı Kapasiteleri ($J K^{-1} mol^{-1}$)

Molekül	$Cp_{deneysel}^0$	$Cp_o^{0,1}$	$Cp_d^{0,2}$	$Cp_{tit}^{0,3}$	$Cp_{hes}^{0,4}$	%Hata ⁵
CO ₂	37.110*	20.7860	8.3144	7.9230	37.0230	0.240
CS ₂	45.606*	20.7860	8.3144	16.4300	45.5300	0.170
H ₂ O	33.577*	20.7860	12.4720	0.2226	33.4802	0.290
H ₂ S	34.230*	20.7860	12.4720	0.9080	34.1656	0.170
SO ₂	39.870*	20.7860	12.4720	6.5490	39.8070	0.150
C ₂ H ₂	43.930*	20.7860	8.3144	14.9270	44.0270	0.220
C ₂ H ₄	43.560*	20.7860	12.4720	9.6000	42.8580	1.610
NH ₃	35.060*	20.7860	12.4720	1.9190	35.1770	0.330
CH ₄	35.309*	20.7860	12.4720	2.3630	35.6200	0.880
C ₆ H ₆	81.670*	20.7860	12.4720	48.7970	82.0500	0.470
C ₄ H ₄ O	65.396*	20.7860	12.4720	21.0030	54.2610	17.000
C ₄ H ₄ S	72.425*	20.7860	12.4720	16.9630	50.2210	30.600

*(Alberty, R. A., 1980), (Dewar, M. C. S., Ford, G. P., 1977), ¹ (2.9) eşitliği kullanılarak hesaplanan öteleme ısı kapasiteleri; ² CO₂, CS₂ ve C₂H₂ molekülleri için (2.33)'den; çalışılan diğer çok atomlu moleküller içinde (2.34) eşitliğinden hesaplanan dönme ısı kapasiteleri; ³ (2.35) eşitliğinden hesaplanan titreşim ısı kapasiteleri; ⁴ (2.20) eşitliğinden bulunan toplam ısı kapasiteleri; ⁵ Çizelgede 2.sütunda verilen deneysel ısı kapasiteleri 6. sütunda verilen hesaplanan ısı kapasitelerinin karşılaştırılması ile elde edilen bağıl hata değerleri.

Öteleme hareketinin ısı kapasitesine katkısı, tüm çok atomlu moleküller için (3/2)R kadardır. Çalışılan tüm çok atomlu moleküller için (2.9) eşitliğinden $20.786 J K^{-1} mol^{-1}$ dir ve Çizelge 3.29'un 3. sütununda, çalışılan her bir molekül için sonuçlar verilmiştir.

Dönme hareketinin ısı kapasitesine katkısı ise çizgisel moleküller için (2.21) eşitliğindeki seri bağıntısı kullanılmıştır. Ancak çalışılan çizgisel moleküller için dönme sıcaklıkları yüksek olduğundan dolayı, dönme ısı kapasitesi; (2.33) eşitliğinden, R yani $8.3144 J K^{-1} mol^{-1}$;açılı çok atomlu moleküller içinde (2.34) eşitliğinden (3/2)R

yani, $12.472 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ değerine sahiptir. Çizelge 3.29'un 4.sütununda, elde edilen sonuçlar verilmiştir.

Titreşim hareketinin ısı kapasitesine katkısı; (2.35) eşitliğinden bulunmuştur ve Çizelge 3.29'un 5. sütununda, çalışılan her bir molekül için sonuçlar verilmiştir.

Öteleme, dönme ve titreşimsel katkılarla hesaplanan toplam ısı kapasitesi değerleri (2.20) eşitliğinden hesaplanmış ve Çizelge 3.29'un 6. sütununda gösterilmiştir. Hesaplanan değerler ve deneysel değerler karşılaştırılarak Çizelge (3.29)'un son sütununda bağıl hata değerleri çalışılan tüm çok atomlu moleküller için verilmiştir.

3.3.2.2. Çok atomlu bazı moleküllerin istatistik yöntemlerle hesaplanan dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular

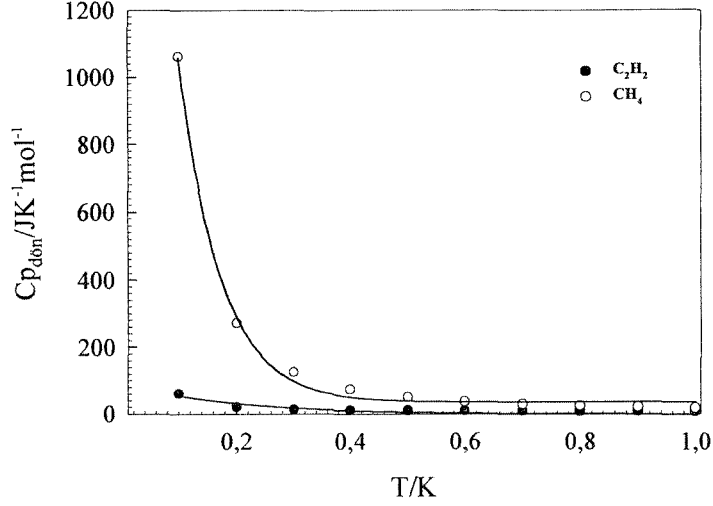
Yüksek sıcaklıklarda tüm çok atomlu moleküllerin dönme ısı kapasitelerinin değeri, eş bölüşüm teoremine göre $8.3144 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ 'dir. Yapılan çalışmada, tek dönme sıcaklığına sahip olan yani, çizgisel ve simetrik top moleküller için dönme ısı kapasitesi (2.21) eşitliği 0-25 K sıcaklıkları arasında hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar CO_2 , CS_2 , C_2H_2 ve CH_4 molekülleri için Çizelge 3.30'da verilmiştir.

Çizelge 3.30. Çok atomlu bazı moleküllerin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

T/K	$C_{p_d} / \text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$			
	CO_2	CS_2	C_2H_2	CH_4
0.0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
0.1	14.1917	8.7698	61.2725	1061.5200
0.2	9.7837	8.4283	21.5539	271.6150
0.3	8.9674	8.3650	14.1986	125.3370
0.4	8.6817	8.3429	11.6243	74.1396
0.5	8.5495	8.3326	10.4327	50.4425
0.6	8.4777	8.3271	9.7855	37.5701
0.7	8.4343	8.3237	9.3952	29.8083
0.8	8.4062	8.3215	9.1419	24.7707
0.9	8.3870	8.3200	8.9682	21.3169
1.0	8.3732	8.3189	8.8440	18.8464
5.0	8.3168	8.3146	8.3356	8.7357
10.0	8.3150	8.3145	8.3197	8.4197
15.0	8.3145	8.3144	8.3168	8.3612
20.0	8.3145	8.3144	8.3157	8.3407
25.0	8.3145	8.3144	8.3152	8.3312

Çizelge 3.30'dan da açıkça görüleceği üzere, sıcaklık artışıyla, çalışılan moleküllerin ısı kapasitesindeki değişimlerin değerleri birbirine oldukça yakın

olduğu için yalnızca, C_2H_2 ve CH_4 molekülleri için 1 K'e kadar, sıcaklıkla dönme ısı kapasitesinin değişimi Şekil 3.10'da gösterilmiştir.



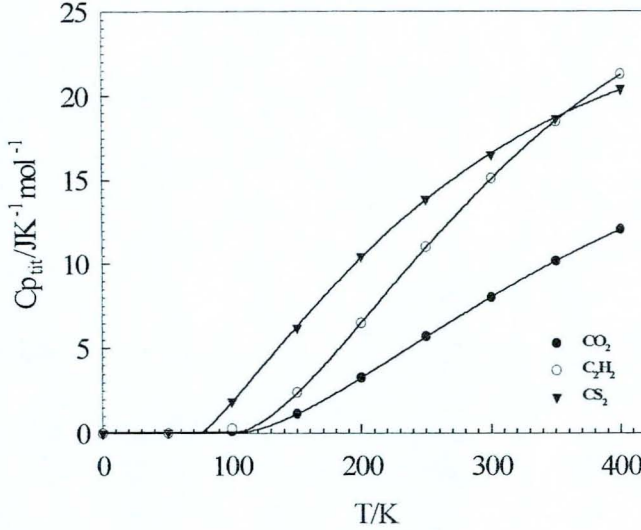
Şekil 3. 10. C_2H_2 ve CH_4 moleküllerinin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

3.3.2.3. Çok atomlu bazı moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimine ait bulgular

CO_2 , CS_2 ve C_2H_2 molekülleri için, 0-400 K aralığındaki sıcaklıklar için, titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi, (2.35) eşitliğinden hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.31'de verilmiştir.

Çizelge 3.31. Çizgisel çok atomlu moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

T/K	$C_{p_{tit}} / JK^{-1} mol^{-1}$		
	CO_2	CS_2	C_2H_2
0	0.0000	0.0000	0.0000
50	0.0000	0.0237	0.0001
100	0.1027	1.8602	0.2429
150	1.1309	6.1940	2.3655
200	3.2306	10.4541	6.4679
250	5.6697	13.8675	11.005
300	8.0131	16.5269	15.0762
350	10.1386	18.6517	18.4739
400	12.0432	20.4051	21.2722



Şekil 3. 11. CO₂, CS₂ ve C₂H₂ moleküllerinin titreşimsel ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

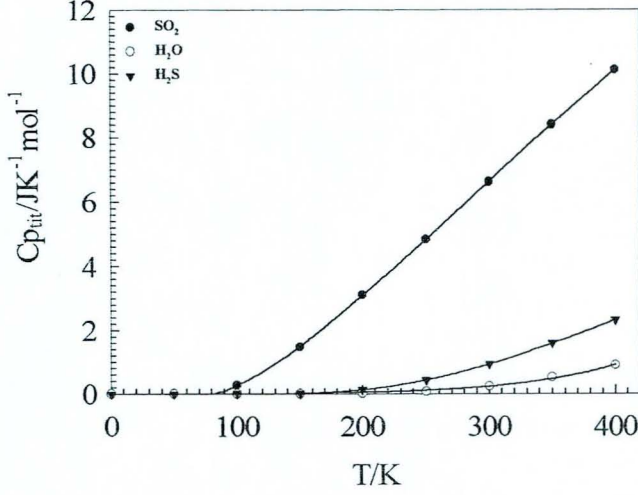
Çizelge 3.31’de verilen sonuçlar yardımıyla, CO₂, CS₂ ve C₂H₂ molekülleri için titreşimsel ısı kapasitelerinin, belirtilen sıcaklık aralığındaki değişimi, Şekil 3.11’de şematize edilmiştir.

Açılı çok atomlu moleküller için de yine 0-400 K aralığında titreşim ısı kapasitesi değerleri SO₂, H₂O, H₂S, CH₄, C₂H₄, NH₃ ve C₆H₆ molekülleri için (2.35) eşitliği kullanılarak hesaplanmış ve sonuçlar Çizelge 3.32’de verilmiştir.

Çizelge 3.32. Açılı çok atomlu bazı moleküllerin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

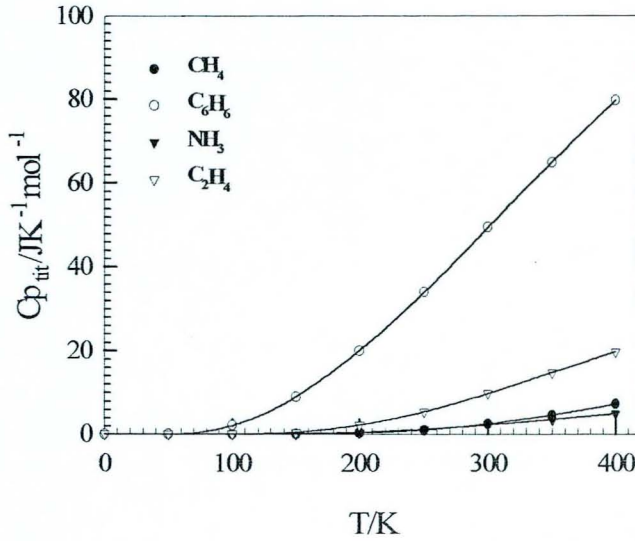
T/K	Cp _{tit} / JK ⁻¹ mol ⁻¹						
	H ₂ O	H ₂ S	SO ₂	NH ₃	C ₂ H ₄	CH ₄	C ₆ H ₆
0	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
50	0.0000	0.0000	0.0006	0.0000	0.0000	0.0000	0.0231
100	0.0000	0.0001	0.2677	0.0014	0.0139	0.0001	2.0818
150	0.0004	0.0125	1.4646	0.0665	0.4176	0.0154	8.9375
200	0.0113	0.1206	3.1041	0.3978	2.1220	0.2137	19.9711
250	0.0718	0.4258	4.8413	1.1085	5.3955	0.9513	33.9776
300	0.2308	0.9318	6.6246	2.1642	9.7888	2.4368	49.4082
350	0.5079	1.5790	8.4049	3.4753	14.7138	4.5964	64.9147
400	0.8896	2.3115	10.1152	4.9456	19.7277	7.2163	79.6353

Çizelge 3.32’deki sonuçlar yardımıyla 0-400 K aralığında, SO₂, H₂O ve H₂S molekülleri için, titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.12’de verilmiştir.



Şekil 3. 12. SO₂, H₂O ve H₂S moleküllerinin titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

Çizelge 3.32'deki sonuçlar yardımıyla 0-400 K aralığında, CH₄, C₂H₄, NH₃ ve C₆H₆ molekülleri için, titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3. 13. CH₄, C₂H₄, NH₃ ve C₆H₆ moleküllerinin titreşimsel ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi

Çalışılan çok atomlu moleküllerde, titreşim ısı kapasiteleri istatistik yöntemle elde edilen sonuçlar birbirine yakın olduğundan dolayı, Çizelge 3.32'de elde edilen sonuçlar, SO_2 , H_2O ve H_2S molekülleri için Şekil 3.12'de; CH_4 , C_2H_4 , NH_3 ve C_6H_6 molekülleri için de Şekil 3.13'te gösterilmiştir.

Genel olarak titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimine bakıldığında, sıcaklık artıkça titreşim ısı kapasitesinin de sıcaklığa bağlı olarak üstel arttığı görülmektedir.

4. TARTIŞMA ve SONUÇ

Termodinamik büyüklükler, deneysel ya da istatistiksel olarak bulunur. Entropi, iç enerji, entalpi v.b büyüklüklerin standart değerlerini ölçmek için genellikle deneysel yöntemler kullanılmaktadır. Bu çalışmada, daha önce de bahsedildiği gibi, spektroskopik olarak bulunmuş olan moleküler sabitlerden yani mikroskopik özelliklerden, entropi ve ısı kapasitesi gibi makroskopik olan termodinamik büyüklükler hesaplandı. Tek atomlu, iki atomlu ve çok atomlu bazı moleküller için elde edilen sonuçlar, çizelgeler ve şekiller halinde bulgular bölümünde verildi.

4.1. Tek Atomlu İdeal Gazlar

Tek atomlu ideal gazlar için entropi değerleri Çizelge 3.1’de verildi. Tek atomlu gazlar için, entropi ve ısı kapasitesine katkılar yalnızca, atomun öteleme hareketi ve elektronik durumundan ibarettir. Öteleme hareketinin katkısının hesaplanması için atomun kütesini; elektronik katkıyı hesaplamak içinde temel elektronik durumunun katlılığını bilmek yeterlidir. Bu anlamada tek atomlu ideal gazlar için yapılan hesaplamalar, deneysel değerlerle oldukça uyumludur. Çizelge 3.1’den de görüleceği üzere, H atomu için deneysel entropi değeri $114.713 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Alberty, R. A., 1980) iken, bu çalışmada istatistiksel olarak hesaplanan entropi değeri $114.671 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve bağıl hata değeri %0.04; He atomu için deneysel entropi değeri $126.150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Alberty, R. A., 1980) iken istatistiksel yöntemle hesaplanan entropi değeri $126.107 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve bağıl hata değeri %0.03; O atomu için deneysel entropi değeri $161.055 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Alberty, R. A., 1980), istatistiksel yöntemle hesaplanan entropi değeri $161.032 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve bağıl hata değeri %0.01, F atomları içinde deneysel entropi değeri $158.754 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (Alberty, R. A., 1980) , istatistiksel olarak hesaplanan entropi değeri $158.702 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve bağıl hata değeri %0.03’tür.

Isı kapasiteleri için de H, He, O ve F atomları için elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2’de verildi. H ve He atomlarının temel durumları singlettir. Bu nedenle de ısı kapasitesine tek katkı öteleme hareketinden kaynaklanır. H; atomu için %0.01, He atomu için %0.00 ‘lık bir bağıl hata ile sonuçlar elde edildi. F atomu için daha önceki bölümlerde de değinildiği gibi, elektronik katkıları hesaplayabilmek için, Çizelge 2.1’e göre ilk iki elektronik durum hesaba katıldı. F atomları için istatistiksel olarak ısı kapasitesi $22.747 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olarak bulundu ki deneysel değeri $22.744 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(Alberty, R. A., 1980) ile karşılaştırıldığında %0.01'lik bağıl hata, deneysel ve teorik sonuçların birbiriyle oldukça uyumlu olduğunu gösterir. O atomu için durum biraz daha farklıdır. Çünkü O atomu temel durumu triplettir. Bu nedenle; aynen F atomunda olduğu gibi ilk iki elektronik durum hesaba katılmıştır. Yine %0.03'lük bir hata ile bu çalışmada kullanılan yöntem, deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu sonuçlar vermiştir.

4.2. İki Atomlu İdeal Gazlar

İki atomlu ideal gazlar içinde Çizelge 3.3'ten elde edilen sonuçlara göre; (2.17) ve (2.18) eşitliğinden hesaplanan dönme entropileri, toplam entropiye aynı oranda katkıda bulunurlar. N₂, F₂, Cl₂, Br₂, I₂, HF, HCl, HBr, HI molekülleri için istatistik yöntemle deneysel değerlerin karşılaştırılması ile hesaplanan bağıl hata değerleri ortalama % 0.1 mertebesinde. Bu ise, yapılan çalışmada kullanılan istatistik yöntemin, aynen tek atomlu ideal gazlarda olduğu gibi oldukça iyi sonuçlar verdiğini gösterir.

Halojenler ve halohidrürler için, mol kütlesi arttıkça genel olarak öteleme, dönme ve titreşimsel entropi değerlerinde de artış olduğu Çizelge 3.3'ten görülmektedir. Periyodik cetvelde halojenler grubunda yukardan aşağıya doğru inildikçe elektronegatiflik azalmakta ve mol kütlesi ise artmaktadır (Mortimer. C.E., 1993). Öteleme ve dönme hareketlerinin, toplam entropiye katkısının, mol kütlesi arttıkça arttığı (2.3), (2.17) ve (2.18) eşitliklerinden açıkça görülür. Ancak titreşim katkısının mol kütlesi ile nasıl değiştiğini biraz daha açmak gerekir.

İki atomlu moleküller için titreşim frekansı; harmonik salıncı yaklaşımıyla

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4.1)$$

eşitliği ile verilir (Webster, B., 1990; Barrow, G.M.,1979; Townes, C.H., ve Schawlow, A.L., 1955; Smith, B., 1999; Harris, D. C., ve Bertolucci, M.D., 1978). Burada k; kuvvet sabiti, μ ; indirgenmiş kütle ve v ; ise titreşim frekansını göstermektedir. (4.1) eşitliğinden açıkça görüleceği üzere, molekül kütlesi büyüdükçe, titreşim frekansının değeri küçülmektedir. (2.19) eşitliğine bakıldığında, molekülün titreşim frekansı küçüldükçe, üstel terimin katkısı artmakta buna bağlı olarak titreşim hareketinin, entropi ve ısı kapasitesine katkısı da artmaktadır.

Yapılan çalışmada, aynı grup elementleri olan halojenler için Çizelge 3.3'e bakıldığında molekül kütlesi arttıkça yukarda da bahsedildiği gibi, titreşim hareketinin toplam entropiye katkısı artmaktadır.

Şekil 3.1'de Cl_2 , N_2 , Br_2 , F_2 ve I_2 molekülleri için Şekil 3.4'te ise HF, HCl, HBr ve HI moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi şematize edildi. Halojenler ve halohidrürler için, yukarda da bahsedildiği üzere, toplam entropi değişimi sıcaklıkla ve mol kütleleri ile doğru orantılı olarak değiştiğinden dolayı, sıcaklık arttıkça entropi değerleri de artmaktadır. Şekil 3.1'de halojenlerden farklı olarak bir de N_2 molekülü ile çalışılmıştır. Yine benzer açıklama N_2 ve F_2 molekülleri için de geçerlidir. N_2 ve F_2 moleküllerinin atomlarının her ikisi de periyodik tabloda aynı satırda yer almaktadır. Çizelge 2.3'te verildiği üzere, F_2 'nin mol kütlesi N_2 'den daha büyüktür ki öteleme entropisinin sıcaklık aynı olduğuna göre N_2 'den daha büyük olduğu olacağı dolayısıyla da molekül kütlelerine bakıldığında F_2 molekülünün daha ağır olduğu için öteleme entropisinin N_2 'den daha büyük olacağı Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.8'den açıkça görülmektedir. Yine dönme entropileri kıyasladığında, F_2 'nin bağ uzunluğu, yöntem ve teknikler bölümünde verilen Çizelge 2.3'ten de görüleceği üzere N_2 'den daha büyüktür ve böylece F_2 'nin dönme entropisinin toplam entropiye katkısı N_2 'ninkinden daha fazla olacaktır.

İki atomlu ideal gazlar içinde Çizelge 3.13'te; (2.9) eşitliğinden hesaplanan öteleme ısı kapasiteleri, (2.21) eşitliğinden hesaplanan dönme ısı kapasiteleri, (2.22) eşitliğinden hesaplanan titreşim ısı kapasiteleri, (2.20) eşitliğinden istatistik yöntemle hesaplanan toplam ısı kapasiteleri N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 , HF, HCl, HBr, HI molekülleri için verilmiştir. İstatistik yöntemle deneysel değerlerin karşılaştırılması ile hesaplanan bağıl hata değerleri ortalama % 0.3 mertebesinde dir. Öteleme ısı kapasitesi tüm iki atomlu moleküller için eş bölüşüm teoreminden $20.786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir. Dolayısıyla aradaki bu çok küçük hatalar dönme ve titreşim hareketlerinin katkılarında gelmektedir.

Şekil 3.3'te N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 için; Şekil 3.4'te de HCl ve HF molekülleri için dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. HBr ve HI molekülleri için elde edilen dönme ısı kapasitesi değerleri, Çizelge 3.15'ten de açıkça görüleceği gibi, birbirine çok yakın olduğundan dolayı halohidrürlerden yalnızca HCl ve HF moleküllerinin dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.4'te verilmiştir. çalışılan tüm bu iki atomlu moleküller için sıcaklık arttıkça dönme ısı kapasitesinin değeri eş bölüşüm teoremindeki değeri olan $8.3144 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'e yaklaşmaktadır. Bu ise (2.21) eşitliğinde verilen, dönme ısı kapasitesi hesaplaması için kullanılan eşitlikteki ilk terimin dışında, dönme sıcaklığına

bağlı olan, diğer tüm terimlerin kolaylıkla ihmal edilebileceği anlamına gelir. Çünkü çalışılan iki atomlu moleküller için, dönme sıcaklığı çalışılan sıcaklıktan oldukça büyüktür ve (2.21) eşitliğinde ki diğer terimler hesaba katılsa bile katkıları çok çok düşük olacağından kayda değer bir hata getirmeyecektir.

Titreşim ısı kapasitesi içinde durum dönme ısı kapasitesinden çok farklı değildir. Çizelge 3.16'da N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 ; Çizelge 3.17'de ise HF , HCl , HBr , HI molekülleri için titreşim ısı kapasitesi 5000 K'e kadar hesaplanmış ve verilmiştir. Şekil 3.5; N_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 molekülleri için Çizelge 3.16'daki; Şekil 3.6 ise Çizelge 3.17'deki veriler yardımıyla çizilmiştir. Yine yüksek sıcaklık sınırlarında tüm çalışılan iki atomlu moleküller için titreşim ısı kapasitesinin değeri $8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'e yaklaşmaktadır ki bu eşbölüşüm teoreminden elde edilen sonuçlarla oldukça uyumludur.

4.3. Çok Atomlu İdeal Gazlar

Çok atomlu ideal gazların standart entropileri Çizelge 3.18'de verilmiştir. Çizelge 3.18'in 7. sütununda: (2.3) eşitliğinden bulunan öteleme entropisi, (2.31) eşitliğinden bulunan dönme entropisi ve (2.32) eşitliğinden bulunan titreşim entropilerinin katkılarının (2.16) eşitliğinde yerine yazılması ile hesaplanan toplam entropiler verilmiştir. Bu eşitlikler yardımıyla CO_2 molekülü için istatistik yöntemle bulunan entropi değeri $237.848 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ iken deneysel olarak gözlenen entropi değeri $237.651 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir (Alberty, R. A., 1980). Yine dönme entropisinin hesaplanması için (2.31) eşitliği yerine, (2.29) eşitliğinden hesaplanan dönme bölüşüm fonksiyonlarının aynen iki atomlu moleküller için verilen (2.18) eşitliğinde yerine yazılması ile hesaplanan dönme entropisinin katkısı ile hesaplanan toplam entropi değeri ise $237.835 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir. Bağlı hata değeri her iki yaklaşımla da aynı çıkmakla beraber, deneysel değerine bakıldığında, (2.31) eşitliğinin katkısı ile hesaplanan toplam entropi değeri, deneysel entropi değeri ile çok daha fazla uyumludur. Çalışılan diğer çizgisel CS_2 ve C_2H_2 molekülleri için de durum aynıdır.

Yine Çizelge 3.18'e bakıldığında, açılı çok atomlu moleküllerin de entropi değerleri istatistiksel olarak hesaplanmış ve deney değerleri ile karşılaştırılmıştır. Genel olarak bakıldığında istatistik yöntemle bulunan sonuçlar deneysel değerlerle oldukça uyumludur. CH_4 molekülü için istatistik yöntemlerle hesaplanan entropi değeri $186.250 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ iken, deneysel olarak ölçülen entropi değeri $186.264 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'tür. Dolimore ve arkadaşları 1973'te yapmış oldukları bir çalışmada C_6H_6 molekülü için öteleme

entropisini $166 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, dönme entropisini ise $89 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve toplam entropiyi titreşimsel katkısı hesaba katmadan $255 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada ise Çizelge 3.18'de görüleceği üzere istatistik yöntem kullanılarak öteleme entropisi $163.162 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, dönme entropisi $86.574 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, titreşimsel entropi $19.522 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ve her üç serbestlik derecesinin katkısı ile hesaplanan toplam entropi ise $269.258 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur ki pek çok kaynakta deneysel olarak ölçülen entropi değeri aynı molekül için $269.310 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir. C_2H_4 molekülü için, istatistik yöntemle hesaplanan entropi değeri $219.738 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ iken, deneysel olarak ölçülen entropi değeri ise $219.560 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir. $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ molekülü için de istatistiksel olarak hesaplanan entropi değeri $269.354 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ iken, deneysel olarak ölçülen değeri $284.094 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir. $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ molekülü için entropi değeri Dewar ve arkadaşları tarafından ise $285.77 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ molekülünün $\nu_9, \nu_{10}, \nu_{11}, \nu_{12}, \nu_{14}, \nu_{18}, \nu_{21}$ frekansları tanımlı değildir. Bu sebeple de, mevcut titreşim frekansları ile hesaplama yapıldığından, titreşim hareketinin entropiye katkısı, olması gerekenden daha düşük bulunmuştur. Bu ise, sonuçlara % 8.55'lik bir bağıl hata şeklinde yansımıştır. Yine C_6H_{12} molekülünün teorik olarak beklenen 48 titreşim frekansı olmalıdır. Ancak titreşim frekanslarının hiçbiri tanımlı olmadığından dolayı, toplam entropi öteleme ve dönme hareketlerinin katkısı ile hesaplanmıştır ve aynen $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ molekülünde olduğu gibi titreşimsel katkısının eksikliği sebebiyle deneysel ve istatistiksel entropi değerleri arasında %8.4'lük bir hata ortaya çıkmıştır. Benzen ve diğer örnekler göz önüne alındığında, çalışmada elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla oldukça uyumlu iken, titreşim frekansları şüpheli olan ya da hiç tayin edilemeyen moleküllerde sonuçların hatalı çıkması, yöntemin teorik olarak bazı termodinamik büyüklükleri öngörmek açısından oldukça faydalı olduğunu ve sonuçlara yansıyan hatanın ise titreşimsel katkıdan geldiğini göstermektedir. Çizelge 3.18'de göze çarpan bir başka molekül ise NH_3 'tür. Bu molekülde öteleme, dönme ve titreşimsel katkılar tam olarak hesaplanmıştır. Ancak buna rağmen %2.67'lik bir hata ile sonuçlar elde edilmiştir. NH_3 molekülünün yapısı düşünüldüğünde, N atomu üzerinde bağa girmemiş elektronlar bulunmaktadır ki, çalışılan moleküllerde NH_3 molekül yapısı bakımından diğerlerinden daha farklıdır. Bu nedenle de hatanın sebebinin bu bağlanmamış elektronlardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. Bu gibi moleküllerin ideal gazdan sapmaları hatanın diğer nedenidir.

CO_2 , CS_2 ve C_2H_2 moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi sırayla Çizelge 3.19, Çizelge 3.20 ve Çizelge 3.21'de verilmiştir. Bu moleküller için Şekil 3.7'de ise her üç molekülün entropisinin sıcaklıkla değişimi aynı koordinat sistemi üzerinde

gösterilmiştir. SO_2 , H_2O ve H_2S moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi ise sırayla Çizelge 3.22, Çizelge 3.23 ve Çizelge 3.24'te; şematik gösterimi ise Şekil 3.8'de verilmiştir. NH_3 , C_2H_4 , CH_4 ve C_6H_6 ve moleküllerinin entropilerinin sıcaklıkla değişimi sırayla Çizelge 3.25; Çizelge 3.26, Çizelge 3.27 ve Çizelge 3.28'de verilmiştir. Şekil 3.9'da ise bu moleküller için yine entropinin sıcaklıkla değişimi şematize edilmiştir. Tüm bu çok atomlu moleküller için aynen iki atomlu moleküllerde olduğu gibi, sıcaklık arttıkça, entropinin sıcaklıkla değişimi azalmaktadır.

Çizelge 3.29'da ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi CO_2 , CS_2 , H_2O , H_2S , SO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , NH_3 , CH_4 , C_6H_6 , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ve $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ molekülleri için verilmiştir. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ ve $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ molekülleri dışında, istatistik yöntem oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi titreşim frekansları tanımlı olmadığından dolayı titreşim hareketinin katkısı eldeki mevcut verilerden hesaplanmış ve beklenen katkı daha düşük çıkmıştır. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$ molekülü için istatistik yöntemle ısı kapasitesi değeri $54.261 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ iken, deneysel ısı kapasitesi değeri $65.396 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, Dewar ve arkadaşları tarafından ise $71.295 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Çok atomlu moleküller için, öteleme ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimini vermeye gerek görülmedi, çünkü bütün çok atomlu moleküller için daha öncede bahsedildiği gibi, eş bölüşüm teoreminden $20.786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 'dir. Bu nedenle de dönme ve titreşim ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

Çizelge 3.30'da CO_2 , CS_2 , C_2H_2 ve CH_4 molekülleri için dönme ısı kapasitelerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Çizelge 3.30'dan da görüleceği gibi CO_2 ve CS_2 molekülleri için elde edilen sonuçlar birbirine çok yakın çıktığından dolayı daha kolay anlaşılması açısından C_2H_2 ve CH_4 molekülleri için sıcaklıkla dönme ısı kapasitelerinin değişimi şematize edilmiştir. Şekil 3.10'da görüldüğü üzere sıcaklık arttıkça dönme ısı kapasitesinin değeri de iki atomlu moleküllerde olduğu gibi, eş bölüşüm teoreminden beklenen sonuç olan R ($8.3144 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) değerine yaklaşmaktadır.

Çizelge 3.31'de CO_2 , CS_2 ve C_2H_2 molekülleri için, 0-400 K aralığındaki sıcaklıklar için, titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Çizelgedeki verilen sonuçlar yardımıyla, CO_2 , CS_2 ve C_2H_2 molekülleri için titreşimsel ısı kapasitelerinin, belirtilen sıcaklık aralığındaki değişimi, Şekil 3.11'de şematize edilmiştir. Açılı çok atomlu moleküller için de yine 0-400 K aralığında titreşim ısı kapasitesi değerleri SO_2 , H_2O , H_2S , CH_4 , C_2H_4 , NH_3 ve C_6H_6 molekülleri için Çizelge 3.32'de verilmiştir. Çalışılan çok atomlu moleküllerde, titreşim ısı kapasiteleri istatistik yöntemle

elde edilen sonuçlar birbirine yakın olduğundan dolayı, Çizelge 3.32'deki sonuçlar yardımıyla 0-400 K aralığında, SO_2 , H_2O ve H_2S molekülleri için, titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.12'de; CH_4 , C_2H_4 , NH_3 ve C_6H_6 molekülleri için de titreşim ısı kapasitesinin sıcaklıkla değişimi Şekil 3.13'te verilmiştir. Şekil 3.11, Şekil 3.12 ve Şekil 3.13'den açıkça görülmektedir ki, moleküldeki titreşimsel hareketlenmeler arttığından dolayı, sıcaklık arttıkça titreşim ısı kapasitesinin değeri de artmaktadır.

Genel olarak yapılan çalışmada, istatistiksel yöntem, çizgisel, küresel simetrik ve simetrik moleküller için iyi sonuçlar verirken, açılı ve kompleks moleküller için gerek entropi gerekse ısı kapasitesi hesaplamalarında hatalı sonuçlar vermektedir. Yapılan çalışmada bazı moleküller haricinde, aslında bu hata çok da önemli değildir. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ve C_6H_{12} gibi, titreşim frekanslarının bazıları ya da tamamı tayin edilememiş moleküllerin, titreşim frekanslarının teorik olarak tahmin edilebilmesi açısından oldukça önemli ve faydalı bir yöntemdir. Yine, bazı moleküllerin termodinamik büyüklüklerini deneysel olarak ölçmek zor ve zahmetli bir iştir ve bazen bu mümkün bile olmayabilir. Bu durumdaki moleküllerin termodinamik büyüklüklerinin teorik olarak hesaplanması, en azından daha sonradan yapılabilecek deneysel ölçümler için, çalışmacıya bir ön bilgi niteliğinde olacaktır.

Sonuç olarak istatistik termodinamik üzerinde çalışılan sistem için, hem mikroskopik davranışlardan yararlanarak makroskopik özelliklere ulaşma hem de bunun tersi yönde makroskopik davranışlardan mikroskopik davranışlara ulaşma anlamında çok güçlü bir çalışma alanına sahiptir. Bu çalışmada, ideal gazlar için atom ve molekül sabitleri yani maddenin mikroskopik düzeydeki sabitleri kullanılarak, ele alınan tek atomlu ve çok atomlu ideal gazların makroskopik yani ölçülebilen özellikleri (bu çalışmada entropi ve ısı kapasiteleri) hesaplanmıştır. İstatistik termodinamik yöntemle ulaşılan entropi ve ısı kapasitesinin doğruluk derecesi, kullanılan mikroskopik modelin doğruluğuna bağlıdır. Tek atomlu ve iki atomlu ideal gazlar için termodinamik çizelgelerde verilen entropi ve ısı kapasitesi değerleri istatistik yöntemle hesaplanmış değerleridir. Çünkü tek atomlu ve iki atomlu ideal gazlar için ilgili spektroskopik veriler çok güvenilir yöntemlerle elde edilir ve bulunan makroskopik termodinamik büyüklükler de oldukça güvenilirdir. Oysa bu çalışmada da ele alındığı gibi çok atomlu ya da yüksek simetrikli moleküller için spektroskopik veriler oldukça karmaşıktır. Bu nedenle termodinamik çizelgelerde verilen entropi ve ısı kapasitesi değerleri kalorimetrik

yöntemlerle ölçülmüş olan değerleridir. Yapılan çalışmada Levine'in önermiş olduğu seri açılım kullanılarak çok atomlu ideal gazlar için de termodinamik büyüklükler istatistik yöntemle hesaplanmış ve termodinamik çizelgelerde verilmiş olan değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ancak daha önce de değinildiği gibi, küresel simetrik ve çizgisel açılı moleküller için tam uyumlu olmakla beraber, çok atomlu bazı ideal gazların mikroskopik verileri yani spektroskopik değerleri karmaşık olduğundan dolayı istatistik yöntemle bulunan sonuçlarla, çizelgelerde verilen ve kalorimetrik olarak ölçülen değerleri tam olarak uyumlu değildir.

Spektroskopik veriler ne kadar güvenilir olursa, istatistik yöntemden bulunan sonuçlarda o kadar doğru hesaplanır.

5. KAYNAKÇA

1. Alberty, R. A., 1980, **Physical Chemistry**, Sixth Edition, John Wiley&Sons Inc, New York.
2. Andrews, F.C., 1963, **Equilibrium Statistical Mechanics**, John Wiley&Sons Inc, New York.
3. Atkins, P.W., 1990, **Physical Chemistry**, Dördüncü Baskı, W. H. Freeman and Company, New York.
4. Barrow, G.M., 1962, **Introduction to Molecular Spectroscopy**, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
5. Barrow, G.M.,1979, **Physical Chemistry**, Dördüncü Baskı, McGraw- Hill International Book Company, London.
6. Bellhausen, C.J., ve Gray, H.B., 1965, **Molecular Orbital Theory**, W. A. Benjamin, Inc., New York.
7. Canepa, C., 2001, A statistical mechanics/ density functional approach to the thermodynamics of liquids, *J. Chem. Phys.*, **Vol.115**, No.16, 7592-7598.
8. Carpenter, D. K., 1966, Kinetic Theory, Temperature, and Equilibrium, *J. Chem. Edu.*, **Vol. 43**, No.6, 332-334.
9. Castellan, G.W., 1983, **Physical Chemistry**, The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., California.
10. Dewar, M. C. S., Ford, G. P., 1977, Ground States of Molecules. 44.¹ MINDO/3 Calculations of Absolute Heat Capacities and Entropies of Molecules without Internal Rotations, *J. Amer. Chem. Soc.*, 7822-7829
11. Dollimore, D., Heal, G. R.; Martin, D.R., 1972, Thermodynamics of Adsorption of a Series of Related Organic Molecules on Graphite and a Carbon Black, *J. C. S. Faraday I*, Vol. 68, 832-838.
12. Dollimore, D., Heal, G. R.; Martin, D.R., 1973, Thermodynamics of Adsorption of a Series of Related Organic Molecules on Graphite and a Carbon Black, *J. C. S. Faraday TransI.*, 1784-1796.
13. Eyring, H.;Walter, L. J.; Kimbell, G. E., 1967, **Quantum Chemistry**, Dördüncü Baskı, John Wiley & Sons, New York.
14. Fessenden, R. J., and Fessenden, J.S., 1990, **Organic Chemistry**, Brooks/ Cole Publishing Company, California.

15. Guillory, W.A., 1977, **Introduction to Molecular Structure and Spectroscopy**, Allyn and Bacon, Inc., London.
16. H. G. M. Edwards, 1987, *J. Mol. Struct.*, 161, 23
17. Halford, J. O., 1934, The Entropy of Polyatomic Molecules, *J. Chem. Phys.*, Vol.2, 694-696.
18. Harris, D. C., ve Bertolucci, M.D., 1978, **Symetry and Spectroscopy**, Oxford University Press, New York.
19. Herzberg, G.,1964, **Molecular Spectra and Molecular Structure I, II, III**, 11. Baskı, D.Van Nostrand Company, Inc., New York.
20. Hirschfelder, J.O., 1940, Simple Method for Calculating Moments of Inertia, *J. Chem. Phys.*, Vol.8, 431.
21. Hill, T. L., 1962, **An Introduction to Statistical Thermodynamics**, İkinci Baskı, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., London.
22. Hockey, J. A.; Pethica, B. A., 1962, Thermodynamics Studies of Adsorption on Characterized Silicas, *Trans. Faraday. Soc.*, 2017-22026.
23. Huggins, M. L., 1940, The Entropy of Long Chain Compounds in the Gaseous State, *J. Chem. Phys.*, Vol:8, 181-187.
24. Kenneth, S. P., Scott, D. W., 1943, The Thermodynamics and Molecular Structure of Benzene and Its Methyl Derivatives, *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 65, 803-811.
25. Levine, I. N., 1985, Thermodynamic Internal Energy of an Ideal Gas of Rigid Rotors, *J. Chem. Edu.*, Vol.62, No.1, 53-54.
26. Levine, I.N., 1995, **Physical Chemistry**, Fourth Edition, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
27. Lide, D. R., 1991, **HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS**, 72. Baskı, CRC Press, Boston.
28. Marzacco, C., Waldman, M., 1973, Heat Capacity Calculations of Diatomic Molecules, *J. Chem. Edu.*, Vol. 50., 444-445.
29. McQuarrie, D.A., 1973, **Statistical Thermodynamics**, Harper&Row Publishers, New York.
30. Mermin, N.D., 1984, **Am. J. Phys.**, Vol.52, 362,
31. Moore, W. J., 1972, **Physical Chemistry**, Vol:5, Sy:167-202, Longman Group Limited, London.

32. Nakamoto, K., 1978, **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**, John Wiley & Sons, New York.
33. Neusser, H. J., Schlag, E.W., 1981, Electronic spectra of polyatomic molecules with resolved individual rotation transition: Benzene, *J. Chem. Phys.*, **Vol. 75**, No. 9, 4231-4240.
34. Perlman, M. L., Rollefson, G. K., 1941, The Vapor Density of Iodine at High Temperatures, *J. Chem. Phys.*, **Vol.9**, 362-369.
35. Pierotti, R. A.; Smallwood, R. E., 1966, The Adsorption of Benzene on Homogeneous Substrates, *Journal of Colloid and Interface Science* 22, 469-481.
36. Sarıkaya, Y., 1993, **Fizikokimya**, Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
37. Sears, F. W., and Salinger, G.L., 1980, **Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics**, Üçüncü Baskı, Addison-Wesley Publishing Company, London.
38. Smith, B., 1999, **Infrared Spectral Interpretation**, CRC Pres, New York.
39. Sonntag, R.E.; Van Wylen, G., TY, **Introduction to Thermodynamics**, İkinci Baskı, VI, 810s, ISBN:0-471-03134-8, QC 311 S059.
40. Strickler, S.C., 1966, Electronic Partition Function Paradox, *J. Chem. Edu.*, 364-366.
41. Stripp, K. F.; Kirkwood, J. G., 1951, Asymptotic Expansion of the Partition Function of the Asymmetric Top, *J. Chem. Phys.*, **Vol:19**, s.9, 1131-1133.
42. Townes, C.H., ve Schawlow, A.L., 1955, **Microwave Spectroscopy**, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
43. Webster, B., 1990, **Chemical Bonding Theory**, BlackWell Scientific Publications, Oxford, London.
44. Wilson, E.B.; Decius, J.C.; Cross, P.C., 1955, **Molecular Vibrations**, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı	: Goncagül
Soyadı	: SERDAROĞLU
Doğum yeri ve tarihi	: SİVAS – 1977
Lisans	: Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak., Kimya Böl.
Yüksek lisans	: Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Edebiyat Fak., Kimya
Çalışma konusu	: Fizikokimya

Goncagül SERDAROĞLU 1977 yılında Sivas'ta doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Sivas'ta tamamladı. 1998 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nden mezun oldu. 1999 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda "Yüksek Lisans" öğrenimine başladı. 2001 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Eğitim Fakültesi'nde araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.