

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ

HIDROCARBON MOLEKÜL SIVILARIN İTATİSTİKİ
TERMODİNAMİĞİ: KARAKTERİSTİK GRUB
KATKILARI KULLANILARAK FİZİKSEL VE
KİMYASAL KARŞIMLARIN İNCELENMESİ

HAZIRLAYAN
SAYGIN KÜZECİ

DANIŞMAN VE KOORDİNATÖR

: DOÇ. DR. UĞUR YAHŞI

JÜRİ ÜYESİ

: Prof. Dr. Seyfettin FAKIOĞLU

JÜRİ ÜYESİ

: Yrd. Doç. Dr. Şahin Aktaş

JÜRİ ÜYESİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

FİZİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
İSTANBUL 1999

ÖZET

Yoğun zincir molekül sıvıların termodinamiği madde fiziği noktasından ve basit sıvıların istatistiki termodinamiğinin bir genelleştirilmesi olarak önemli bir konudur. Bu konuda Prigogine ve arkadaşları hem tek hemde çok bileşenli yapılarda ki zincir molekül sistemlerine bir genelleştirme olarak Lennard-Jones ve Devonshire'ın hücre modelini ilk defa uygulanmıştır. Simha ve Somcynsky (SS) sanki-örgüdeki örgü noktalarında boşluklar ile modelde moleküler düzensizliği artıran bir düzenleme yapmışlardır. Tesis edilen hal denklemi polimer ve düşük molar kütleli sıvılara yoğun olarak uygulanmış ve oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. Son yıllarda daha hassas sonuçlar elde etmek için teori üzerinde modifikasyonlar yapılmakla birlikte bazı temel karakteristik parametreler, bazı uzun zincir molekül sıvılarının termodinamik özelliklerini elde etmek için önerilmiştir. Bu amaçla Yahsi, basit hidrokarbon sıvıları gözönüne alarak onların temel yapı birimi etrafındaki komşu molekülleri ile yaptıkları etkileşme enerji ve itici hacim karakteristik parametrelerini tespit etmiştir.

Amacımız fiziksel karışımlardan elde edilen grup katkı parametrelerini kullanarak kimyasal karışımların termodinamik özelliklerini tahmin etmektir. Bu noktadan hem fiziksel hem de kimyasal karışımlar için uygun ayrıştırma denklemlerini tesis ettik. Bu denklemleri ve grup katkılarını kullanılarak 100 °K civarındaki sıcaklık sınırlarında ve 4400 bar'a kadar çıkan basınçlar altında çeşitli parafinlerin hacmini tahmin ettik. Hacimde %1.53 maksimum sapma elde ettik. Karışımların çoğunda çok daha düşük sapmalar gözlemledik.

ABSTRACT

The thermodynamics of fluids with dense chain molecules is an important subject both from the point of their physical specifications and as it is a generalization of statistical thermodynamics of simple fluids. In our treatise, the Prigogine and his friends first applied the cell model of Lennard-Jones and Devonshire as a generalization to the chain molecules in both single and multi-component molecule systems. Simha and Somcynsky (SS) made an arrangement in model increasing the molecular disorder by employing holes in quasi lattice. Established equation of state was intensively applied to polymer and fluids with low molecular mass density and rather favorable results were obtained. In recent years, together with the modification in the theory to get more impressionable results, some fundamental characteristic parameters has been proposed to obtain the thermodynamics of some long chain molecular liquids. For this purpose Yahsi has derived the fundamental characteristic parameters (group contributions) of the interactive energy and repulsive volume with the neighborhoods around the fundamental structure unit of hydrocarbon liquids.

Our purpose is to predict the thermodynamics of chemical mixtures using the group contributions obtained from the physical mixtures. In view of this aim, we would like to establish the *decomposition* equations for both physical and chemical mixtures. Utilizing these equations and group contributions we have predicted the volume of the paraffin mixtures in the range of about 100 °K temperature and up to about 4400 bar pressure. We have obtained %1.53 maximum deviation in volume. We have observed less deviation for most of the mixtures.

Teşekkürler

Sn. Danışmanım **Doç. Dr. Uğur Yahşi Bey'e** samimi ve iyi dileklerle yaklaşımını ve tez çalışma aralığında yürüttüğü yöntemden dolayı kendilerine şükranımı saygıyla arz ediyorum. PVT karakteristik parametrelerindeki çalışmamızda sorularıma detaylı olarak cevaplandırdıklarından dolayı teşekkür ediyorum, ayrıca bilgisayar konusunda yardımını da unutmak mümkün değil ve büyük katkıları olmuştur ve kendilerine saygı ve şükranlarımı sunuyorum. Başta bölüm başkanı **Prof. Dr. Ömer Asım Saçlı** olmak üzere yüksek lisans teorik derslerime giren **Prof. Dr. Seyfettin Fakıoğlu, Prof. Dr. Ülker Onbaşlı, Doç. Dr. Necdet Aslan, Dr. Şahin Aktaş, Dr. Sinan Keskin** ve diğer sayın hocalarıma teorik bilgilerimde iyi bir taban oluşturmuşlardır ve bunu his ederek kendilerine ayrı ayrı teşekkür ediyorum.

Gerçek bir abim olarak Sn. **Cüneyt Mengü Bey'in** bilimsel yönlendirme ve manevi desteklerinden dolayı kendilerine saygıyla teşekkür ediyorum.

Özellikle **anne ve babama** ve **kardeşlerime** sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Son olarak hiç değeri bitmeyen **saygı değer arkadaşlarıma** teşekkür ediyorum.

İÇERİKLER

	<u>Sayfa</u>
Özet	iii
Abstract	iv
Teşekkürler	v
İçerikler	xi
Tablolar Listesi	viii
Semboller Listesi	ix
<u>Bölüm 1</u>	1
Giriş	
Kaynaklar	3
<u>Bölüm 2: Teori: Polimer Sıvılarla İlgili Teoriler</u>	4
2.1 Hücre Modeli	4
2.2 Prigogine Hücre Modeli (PHM)	5
2.3 Simha-Somcynsky Boşluk Modeli (SS)	8
2.3.1 Tek Bileşenli Molekül Sistemleri	
i. Kombinatoryel Faktör, (g) (N,y)	8
ii. Latis Enerjisi , E_0	8
iii. Hücre Bölüşüm Fonksiyonu (serbest hacim) , ν_f	9
2.3.2 Çok Bileşenli Molekül Sistemleri	12
2.4.1 Kaynaklar	16
<u>Bölüm 3: Ortalama Hacim ve Enerji Parametrelerinin</u> Grup Katkılarına Ayrıştırılması	17
3.1 Homojen Doğrusal Zincir Hidrokarbonlar	17
3.2 Çok Bileşenli Doğrusal Zincir Hidrokarbonlar	20
3.3 Kaynaklar	24

<u>Bölüm 4:</u>	n-parafin Karışımına Uygulanması	25
4.1	Deney Sonuçlarının Kaynakları	25
4.2	Harici Serbestlik Derecesi, $3c$	26
4.3	Karakteristik Parametreler ve Onların Grup Katkıları	28
4.4	Grup Katkılarını Kullanarak n-parafin Karışımının Karakteristik Parametrelerinin Elde Edilmesi	29
4.5	Kaynaklar	33
<u>Bölüm 5:</u>	Sonuçlar	34
5.1	n-parafinlerin Üzerinde Yapılabilecek Çalışmalar	34
5.2	Kaynaklar	36
<u>Ek A:</u>	Grup Katkı Parametrelerinden Moleküler Karakteristik Parametrelerinin Hesabı	37
Ek A1	$C_{10}H_{22} + C_{14}H_{30}$	38
Ek A2	$C_6H_{14} + C_{12}H_{26}$	39
Ek A3	$C_{10}H_{22} + C_{16}H_{34}$	40
Ek A4	$C_8H_{18} + C_{12}H_{26}$	41
Ek A5	$C_6H_{14} + C_{16}H_{34}$	43
Ek A6	$C_{10}H_{22} + C_{14}H_{30} + C_{16}H_{34}$	44
<u>Ek B:</u>	Lineer Hidrokarbonlar ve Karışımlarının Teorik Sonuçları	46
Ek B1	$C_{12}H_{26}$	47
Ek B2	$C_{10}H_{22} + C_{14}H_{30}$	50
Ek B3	$C_6H_{14} + C_{12}H_{26}$	68
Ek B4	$C_8H_{14} + C_{12}H_{34}$	71
Ek B5	$C_{10}H_{22} + C_{16}H_{30}$	77
Ek B6	$C_{10}H_{22} + C_{14}H_{30} + C_{16}H_{34}$	81
Ek B7	$C_6H_{22} + C_{16}H_{34}$	97
<u>Ek C:</u>	SS Teorisini Kullanarak teorik hacmin deneysel hacim ile mukayese edilmesi için yazılmış fortran kod programı	104

Tabloların Listesi

- Tablo 4.1** Kullanılan *n*-Parafin Karışımlarının Kesri ile Sıcaklık ve Basınç Aralıkları.
- Tablo 4.2** $n=12, 15,$ ve 18 Zincir Uzunluklarındaki Parafinlerin Serbestlik Dereceleri ve Teorik Hacimsel Hata Miktarları.
- Tablo 4.3** Lineer Zincir Moleküllerinin Grup Karakteristik Parametreleri.
- Tablo 4.4** Doğrusal Zincir Karbonhidrat Karışımı ($x\text{C}_{10}\text{H}_{22} + (1-x)\text{C}_{14}\text{H}_{30}$)'nin Karakteristik Parametre Tablosu.
- Tablo 4.5** Lineer Hidrokarbon Sıvıların ve Karışımlarının Karakteristik Parametre Tablosu.

Tezde Kullanılan Semboller

3c	zincir moleküllerinin harici serbestlik derecesinin toplam sayısıdır
Aza.Hata%	hacimdeki azami hata
Ort.Hata%	hacimdeki ortalama hata
SDS %	hacimdeki standart sapma
ε^* veya $\langle \varepsilon^* \rangle$	segmentin ortalama karakteristik etkileşme enerjisidir
ε_{ij}^*	i ve j parçacıkları arasındaki etkileşme enerji parametresidir
E_o	örgünün toplam etkileşme enerjisidir
F_{conf}	konfigürasyonel Helmholtz serbest enerji
$\tilde{F}$	indirgenmiş serbest enerji
Φ_{ij}	i ve j parçacıkları arasındaki etkileşme enerjisi
g	kombinatoryel faktör
n	molekül yapısındaki karbon atomlarının sayısıdır
N veya N_s	moleküllerin toplam sayısı
N_h	boşlukların toplam sayısı
M_o	segmentin kütlesi
PVT	basınç – hacim – sıcaklık
P	basınç
P^*	karakteristik basınç
$\tilde{P}$	indirgenmiş basınç
P_1	zincir molekül’de işgal edilen iç segmentlerin olasılık temas sayısı
P_2	zincir molekül’de işgal edilen terminal segmentlerin olasılık temas sayısı
P_i	zincir molekül’de işgal edilen i ’inci segmentlerin olasılık temas sayısı
q_z	çiftlerin toplam temas sayısı
q_{iz}	i ’inci iç segment çiftlerinin temas sayısı
s	segment sayısı
T	sıcaklık
T^*	karakteristik sıcaklık
$\tilde{T}$	indirgenmiş sıcaklık
$\nu^*, \langle \nu \rangle^*$	segment’in ortalama karakteristik hacmi
ν_{ij}^*	i ve j parçacıkları arasındaki itici hacim parametresi
ν_f	serbest hacim
V	hacim
V^*	karakteristik hacim
$\tilde{V}$	indirgenmiş hacim
ω	hücre hacmi
y	işgal edilen konum fraksiyonu
z	koordinasyon sayısı
Z_{conf}	konfigürasyon bölüşüm fonksiyonu
$\langle \rangle$	ortalama değer

Genel Sabitler:

N_A Avagadro sayısı ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

R Genel gaz sabiti ($8.314 \text{ J/mol} \cdot ^\circ\text{K}$)

k Boltzmann sabiti ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/} ^\circ\text{K}$)



BÖLÜM 1

Giriş[1]

Eriyik ve camsı hallerdeki amorfların veya sıvıların termodinamik özelliklerinin araştırılması bazı temel ve pratik önemi vardır. Bunlardan biri yoğun ve düzensiz sistemlerin istatistik mekanik deki problemi oluşu ve ikincisi polimer işlemiyle ilişkili olarak sıcaklık ve basınçtaki değişimlere karşı bu sistemlerin tepkisini gözönüne almasıdır. Bu sistemlerin mümkünse teoriye dayalı termodinamik özelliklerinin tahminlerine çok gereksinim vardır. Bütün bunları göz önünde tutarak Van der Waals'ın ilk defa teorik olarak geliştirdiği hal denkleminde beri bir çok deneysel bağıntılar geliştirilmiştir.

Son yıllardaki basit sıvılar alanında konumsal dağılım fonksiyonları için integro-diferansiyel denklemlerin geliştirilmesini temel alan analitik teoriler büyük bir ilerleme kaydetmiştir.[2] Bu belirli yaklaşımlarla veya bilgisayar simülasyonu ile çözülebilir. Bu dağılım fonksiyonu yaklaşımı zincir moleküller sıvılarda yavaş yavaş önem kazanmaktadır. Bu modelin temel katkısı şimdiye kadar yapı faktörlerinin tanımında olmuştur.

Diğer etkili yaklaşımda sıvılardaki kısa menzilli düzenli veya sanki-kristal (quasi-crystal) yapıların anlaşılmasıyla elde edilmiştir. Bu da Lennard-Jones ve Devonshire[3] tarafından başlatılan hücre teorisinin gelişmesine yol açmıştır. Bu teori daha sonra zincir moleküller sıvılara Prigogine, Mathot ve Trappeniers[4] tarafından genişletilmiştir. n-parafinler, diğer hidrokarbonlar ve polimerlerin teorisinin uygulamaları olarak hal denklemi üzerine çalışılmıştır.[5-7]

Hücre teorisinde kendi hücresi içerisinde harekete müsaade edilen referans birimi molekül veya segment kendi komşularıyla etkileşimleri söz konusudur. Bu komşular

örgü ağlarıyla tanımlanmış ortalama konumlarına yerleştirilmişlerdir. Buna tekabül eden konfigürasyonel serbest enerji elde edilmiştir.

Hücre modeli sistemde düzenliliği öngörür. Örgü boşlukları formunda düzensizliği tanımlanarak hücre modeli geliştirilebilir. Polimer çözeltilerinin istatistik teorilerinde örgü modelleri etkin rol oynamıştır çünkü bölüşüm fonksiyonundaki kombinatoriyel faktörün formüle edilmesini sağlamıştır. Simha-Somcynsky[8]'nin boşluk teorisinde tek bileşenli ve çok bileşenli sistemlerde hal denklemi niceliksel başarı göstermiştir. Çok yakın geçmişte polimer çözeltilerin ve karışımların faz dengesi gibi problemlerde kullanılmak üzere ve teorisinin performansını artırmak amacıyla Nies, Stroeks[9] ve Xie[10] tarafından düzenlenmiştir.

Son yıllarda Yahsi[1] SS teorisinden hareketle karakteristik parametrelerin grup katkılarını elde etmek için ayrıştırmıştır. Bu parametreler temel karakteristik parametreler olup her moleküller sıvılarda geçerli olduğu varsayılmaktadır.

Bizim çalışmalarımızda odak noktaları ise: Yahsi'nin saf hidrokarbon sıvılardan elde etmiş olduğu karakteristik parametreleri kullanarak karışımların termodinamik özelliklerini bilhassa PVT özelliklerini tahmin etmektir. Bu tez çalışmasındaki bölümler aşağıdaki gibi organize edilmiştir.

Bölüm 2'de hücre modelinden başlayarak SS teorisine kadar tartışılmıştır. Karışımların SS teorisinde burada anlatılmaktadır.

Bölüm 3'de grup katkı parametrelerinin ayrıştırılması için gerekli olan polinom denklemlerin elde edilmesi: İlk kesimde saf lineer molekül sıvıların fiziksel karışım olarak, ikinci kesimde ise kimyasal karışımların fiziksel karışımlarını da gözönüne alarak ayrıştırma denklemleri çıkarılmıştır.

Bölüm 4'de ise grup katkı parametrelerinden hareketle *n*-parafin karışımının karakteristik parametrelerinin elde edilmesi ve PVT özelliklerinin tahmin edilmesi tartışılmıştır.

Bölüm 5'de ise sonuçlar ve gelecekte yapılabilecek çalışmalar anlatılmıştır.

Kaynaklar

- [1] R. Simha ve U. Yahsi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2443 (1995); U. Yahsi, *PhD Thesis*, Case Western Reserve University, Dept. of Physics, 1994.
- [2] John G. Curro, *J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem.*, **C11(2)**, 321 (1974).
- [3] J. E. Lennard-Jones ve A. F. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. A*, **163**, 53 (1937); **165**, 1 (1938).
- [4] I. Prigogine, N. Trappeniers ve V. Mathot, *Discuss. Faraday Soc.*, **15**, 93 (1953); I. Prigogine, *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland Publishing Co., Amsterdam.1957.
- [5] R. Simha ve S. T. Hadden, *J. Chem. Phys.*, **25**, 702 (1956); S. T. Hadden ve Robert Simha , *aynı*,**36**, 1104 (1962); *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 444 (1962).
- [6] Robert Simha ve A. J. Havlik, *J. Amer. Chem. Soc.*,**86**, 197 (1964).
- [7] V. S. Nanda ve R. Simha , *J. Phys. Chem.*,**68**, 3158 (1964); *J. Chem. Phys.*, **41**, 3870 (1964).
- [8] Robert Simha ve Thomas Somcynsky, *Macromolecules*, **2**, 342 (1969).
- [9] Erik Nies ve Alexander Stroeks, *Macromolecules*, **23**, 4088 (1990), *aynı*, **23**, 4092 (1990).
- [10] Erik Nies ve Hankun Xie, *Macromolecules*, **26**, 1683 (1993).

BÖLÜM 2

TEORİ

2. Polimer Sıvılarla ilgili Teoriler[1]

2.1 Hücre Modeli

Sıvı teorileri ile ilgili ilk büyük gelişme çok iyi bilinen van der Waals hal denklemi ile

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT \quad (2.1)$$

ifade edilir. Bu denklem sadece ideal olmayan gazlara değil aynı zamanda sıvı fazlara da uygulanmıştır [2]. Daha sonra Lennard-Jones ve Devonshire (1937)[3], sıvılarda ve yüksek oranda sıkışmış gazlarda kısa menzilli etkileşimleri de göz önüne alarak teorik bir model geliştirmişlerdir. Bu modelde her molekül en yakın komşuları tarafından oluşturulan belirli bir potansiyel alan altında bir hücre içerisinde kapatılmış ve sadece kendi hücresi içinde hareket edebilir olarak ele alınmıştır. Burada uygun bir ortalama küresel simetri ve özgün sıkı-paket yapı (close-packed) hücre potansiyelini vermektedir. Bu potansiyel 6-12 formunda varsayılan bir çift potansiyel ile

$$\epsilon(r) = Ar^{-12} - Br^{-6} \quad (2.2)$$

ifade edilir.

Bölüşüm fonksiyonu hesabı yapılırken uygun bir basitleştirme, hücrenin bir tam kare kuyu potansiyeli alınarak yapılır. Bu ilk defa Lennard-Jones ve Devonshire (LJD) (1937) [3] tarafından kullanılmıştır. Eyring ve Hirschfelder (1937) [4] tarafından modife edilmiştir. Bütün bunlar sadece küçük, küresel simetrik arz eden moleküller sistemlere uygulanır.

2.2 Prigogine Hücre Modeli (PHM)

Prigogine[5,6] harmonik osilatör ve kare kuyu potansiyeli gibi iki farklı potansiyel yaklaşımını kullanarak LJD modelini zincir molekül sistemine (s-mer molekülüne) genişletmiştir. Biz burada sadece ikinci durumu gözönüne alacağız.

Sistemimiz bir sanki-kristal (quasi-crystal) örgüsü ve polimer sistemleri için “z” koordinasyon numarası ile temsil edilir. Her örgü noktası bir zincir parçası (segment) veya birimi ile doldurulmuştur. Bu yöntemle kombinatör faktörünün hesaplanması mümkün kılınır. Bölüşüm faktörünü hacim bağımsız iç ve hacim bağımlı harici serbestlik derecelerinin katkısı olarak ayırt edebiliriz. Sadece harici serbestlik derecesi hacme bağımlıdır ve konfigürasyonel termodinamik fonksiyonların (aşağıya bakın) hesaplanması için gereklidir. Katı bir molekül içinde, sadece üç öteleme ve maksimum üç dönüşel veya rotasyonel harici serbestlik derecesi bulunmaktadır.

Burada ele alınacak zincir molekülünün türü, iç esnekliğe yani nispeten düşük rotasyonel engellerden dolayı ilave harici serbestlik dereceleri üreten iç rotasyonlara sahiptir. Bu ise hacme bağlı olmayan (volume independent) olarak görülebilecek olan yüksek frekanslı valans bağı ve valans açısı deformasyonel hareketlerine zıt bir yapı gösterir. Molekülün iki segmenti arasındaki potansiyel enerji

$$\varepsilon(r) = \varepsilon^* \left[A \left(\frac{r^*}{r} \right)^{12} - 2B \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.3)$$

ile ifade edilen Lennard-Jonnes potansiyeli olarak kabul edilir. Burada birbirlerine yakın şekilde sıkı-paket bir hücre geometrisi ve en yakın olmayan komşu katkıları dahil edilerek $A = 1.01$ ve $B = 1.2045$ bulunur.

N s-mer moleülleri için konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonunu:

$$Z = gf(T, V)^{3\alpha V} \exp(-\beta E_o) \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada g kombinatör faktörü, yani örgü merkezleri üzerindeki her bir “s” birimden oluşmuş N zincir molekül yerleştirilmesi ile ilgili birbirinden ayır edilebilir yolların sayısıdır. $F(T,V)$, harici serbestlik derecesi $3c$ olan hücre bölüşüm fonksiyonudur, E_o ise her bir molekül biriminden toplam örgü biriminin enerjisi olmaktadır. Prigogin [5,6], s-mer molekülünün her bir hücrede sınırlandırılmış olan “s” nokta merkezleri olarak muamele etmiştir. Her bir hücre komşu moleküller tarafından oluşturulan bir potansiyel alanın etkisi altındadır. denklem 2.3’e göre örgünün toplam enerjisi:

$$E_o = \frac{1}{2} N q_z \varepsilon^* \left[A \left(\nu^* / \nu \right)^4 - 2B \left(\nu^* / \nu \right)^2 \right] \quad (2.5)$$

ile verilmektedir. Burada q_z s-mer’in en-yakın komşu moleküller ile oluşturduğu çiftlerinin sayısıdır ve

$$q_z = s(z - 2) + 2 \quad (2.6)$$

ile verilir.

İdeal olarak esnek bir zincirin dış hacme bağımlı serbestlik derecelerinin sayısı ise,

$$3c = 3s - (s - 1) - (s - 2) = s + 3 \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada sağ taraftaki ikinci ve üçüncü terim sırasıyla bağ gerilme ve bağ açısı deformasyonunu vermektedir. $s=1$ monomeri için $3c = 3$ olur. Gerçek bir molekülde bir iç rotasyonun pertürbasyonunu belki çevredeki moleküller ile elde edebiliriz ve $3c$ gibi sabit bir sayı tam olarak tanımlanamaz. Prigogin’in adı geçen eserinde benimsenen prosedür c ’yi değiştirilebilir bir parametre yapmıştır. denklem 2.4’deki hücre bölüşüm fonksiyonu, $f(V,T)$, kare potansiyele benzetilmiş potansiyel ortalamasından sıcaklığa açıkça bağlı olmayan $\left(1 - 2^{-1/6} \left(\nu^* / \nu \right)^{-1/3} \right)$ faktörüne bağlıdır. Burada $2^{-1/6}$ sayısı hücre geometrisi sıkı-paket (hegzagonal) bir yapı ($z=12$) olarak ele alındığında ortaya çıkmaktadır.

Serbest enerji bölüşüm fonksiyonu:

$$F = -kT \ln Z \quad (2.8)$$

ifadesinden hal denklemi:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (2.9)$$

ile ifade edilir. denklem 2.4'e denklem 2.5 ve 2.9 konulursa indirgenmiş formda:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 2^{-1/6}} + \frac{2}{\tilde{T}} \left[\frac{A}{\tilde{V}^4} - \frac{B}{\tilde{V}^2} \right] \quad (2.10)$$

hal denklemi elde edilir. Burada indirgenmiş değişkenler:

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

ve karakteristik indirgeyici parametreler:

$$T^* = q_z \varepsilon^* / ck, \quad V^* = Mov^* / N_A \text{ ve } P^* = q_z \varepsilon^* / v^* \quad (2.11)$$

olarak tanımlanmaktadır. Buradan

$$(P^*V^*/T^*)M_0 = (c/s)R \quad (2.12)$$

ifadesi elde edilir. M_0 molekülün birim segmentinin kütlesidir ve R gaz sabitidir. P^* , V^* ve T^* karakteristik parametreleri indirgenmiş teorik ve deneysel PVT yüzeyinin üst-üste bindirilmesi (süperpozisyon) ilkesi ile elde edilebilir. Bu nedenle, denklem 2.10'da görüleceği gibi, bu teorideki c parametresi T^* 'da dahil edilmiştir ve özel bir değere ihtiyaç yoktur.

2.3 Simha-Somcynsky Boşluk Modeli (SS)

2.3.1 Tek Bileşenli Molekül Sistemleri:

Hücre örgü modelindeki düzensizlik derecesini artırmak amacıyla, birçok yazar boşlukların varlığını ortaya atmıştır. Simha-Somcynsky[7], Prigogin teorisini bu anlamda modife ederek hem uzun zincir moleküllerine hem de kısa zincir moleküllerine uygulamıştır. Boşluk teorisinde, işgal edilen örgü noktası fraksiyonu, y ,

$$y = \frac{sN}{sN + N_h} \quad (2.13)$$

ile tanımlanır. Burada N_h boş örgü noktası sayısıdır. N s-mer molekülleri için indirgenmiş konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu denklem 2.4'ün genelleştirilerek:

$$Z_{conf} = g(N, y) \left[\nu_f(\tilde{V}, y) \right]^{Nv} \exp \left[-E_o(\tilde{V}, \tilde{T}, y) / KT \right] \quad (2.14)$$

formunda yazabiliriz. Şimdi aşağıda, denklem 2.14'teki her bir faktörü izah edeceğiz.

i. Kombinatoriyel Faktör, $g(N, y)$:

Kombinator faktörü, boşlukların ve zincir segmentleri ile doldurulmuş örgü noktalarının karışımından ortaya çıkmaktadır. Örgü modeline dayalı Flory[8] ve Huggins'in[9] karışım teorisindeki en basit versiyonunu, modelimizde boşluklar ve s-mer molekül karışımına uygulayarak kullanıyoruz. Modelimizde rasgele karışım söz konusudur. Öyleyse amacımız açısından sadece y 'ye bağlı olan faktörü gözönüne alırsak:

$$g(N, y) \propto y^{-N} (1-y)^{-sN(1-y)/y} \quad (2.15)$$

elde edilir.

ii. Latis Enerjisi, E_0 : denklem 2.5'i s-mer için geneleştirirsek:

$$E_o = \frac{1}{2} yN q_z \varepsilon^* \left[A \left(\nu^* / \omega \right)^4 - 2B \left(\nu^* / \omega \right)^2 \right] \quad (2.16)$$

elde edilir. Burada karakteristik ν^* ve ε^* parametreleri daha önceki tanımlara uygun olarak sırasıyla itici hacim ve çekim etkileşme enerjisidir. q_z , denklem 2.6 ile verilen molekül zincirinin oluşturduğu en yakın komşu çiftlerinin sayısıdır. $\omega = (yV/(Ns))$, hücre hacminin işgal edilen örgü noktalarının kesri ile verilir. Yukarıdaki potansiyel enerji en yakın olmayan komşuların katkılarını da içermektedir.

iii. Hücre Bölüşüm Fonksiyonu (Serbest Hacim), ν_f :

Simha ve Somcynsky (7) iki hücre bölüşüm fonksiyonu teklif etmişlerdir. Birincisinde, sırasıyla y ve $(1-y)$ ağırlık faktörü ile katı ve gaz yapıların serbest uzunlukların doğrusal olarak ve ikincisinde ise buna denk gelen serbest hacimlerini göz önüne aldılar. Çeşitli uygulamalar birinci versiyonunun niceliksel üstünlüğünü ortaya koydu ve birincisi bu ve diğer yazarlar tarafından benimsendi. Elde edilen sonuç şudur:

$$\nu_f = \nu^* \left\{ y \left[\left(y\tilde{V} \right)^{1/3} - 2^{-1/6} \right] + (1-y) \left(y\tilde{V} \right)^{1/3} \right\}^3 \quad (2.17)$$

denklem 2.17'de terim $y=1$ için Prigogin'in $f(V,T)$ ifadesine indirgemektedir. Denklemler 2.15-2.17, konfigürasyonel Helmholtz serbest enerjisinde yerine konulursa:

$$\begin{aligned} F_{conf} &= -kT \ln Z_{conf} = \\ &= NkT \ln y + kTsN \left[(1-y)/y \right] \ln(1-y) \\ &\quad - 3kTcN \left\{ \ln \left[\left(y\tilde{V} \right)^{1/3} - y2^{-1/6} \right] + \frac{1}{3} \ln \nu^* \right\} \\ &\quad + \frac{1}{2} yNq_z \varepsilon^* \left(y\tilde{V} \right)^{-2} \left[1.011 \left(y\tilde{V} \right)^{-2} - 2.409 \right] \end{aligned} \quad (2.18)$$

elde edilir. Termodinamik basınç ifadesi:

$$P = -(\partial F / \partial V)_T = P[\tilde{V}, \tilde{T}; y(\tilde{V}, \tilde{T})] \quad (2.19)$$

kullanılarak hal denklemi:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \left[1 - 2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3} \right]^{-1} + \frac{2y}{\tilde{T}} (y\tilde{V})^{-2} \left[1.011 (y\tilde{V})^{-2} - 1.2045 \right] \quad (2.20)$$

elde edilir. Termodinamik olarak doğru olan hal denklemi veya diğer konfigürasyonel denge fonksiyonlarını elde etmek için, y değişkeni hal denklemi değişkenlerinin bir fonksiyonu olarak tam olarak elde edilmelidir. Bu ise serbest enerjinin denge durumu koşulu olarak y' ye göre türevi sıfır olmalıdır. Bu ise

$$\begin{aligned} (\partial \tilde{F} / \partial y)_{\tilde{V}, \tilde{T}, c/s} &= 0 \\ \frac{s}{3c} \left[\frac{s-1}{s} + y^{-1} \ln(1-y) \right] &= (1-\eta)^{-1} (\eta-1/3) + \frac{y}{6\tilde{T}} (y\tilde{V})^{-2} \left[2409 - 3.033 (y\tilde{V})^{-2} \right] \end{aligned} \quad (2.21)$$

ifadesi ile verilir. Burada $\eta = 2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3}$, dir.

Dikkatinizi y 'nin kesin olarak zincir uzunluğuna ve en önemlisi c/s esneklik parametresine bağlı olacağına çekiyoruz. Hacim ve sıcaklık bağımlı bu değer hücre teorisine tersine bu modelde tayin edilmelidir.

Teorinin ve deney sonuçlarının geniş sayıda karşılaştırmaları sonucunda niceliksel açıdan başarılı olduğu anlaşılmıştır. Yüksek mol ağırlıklı polimerler için genel işlem bu değeri $3c/s=1$ olarak kullanmaktır. Fiziksel açıdan bu miktar gerçek zincirin serbest iç rotasyonlar ile ve tabidir ki gerçek fiziksel özellikler ile değiştirilmesinin yerine geçmektedir. Aşağıda bunun alternatifi müzakere edilmektedir. denklem 2.12 geçerliliğini korumaktadır. Öyleyse problem teorik ve deneysel yüzeylerin üst üste bindirilmesi ve indirgenmiş parametrelerinin sayısal değerlerinin elde edilmesidir. Sayısal çözümler Hartmann, Simha ve Berger[10] tarafından müzakere edilmiştir. Bundan başka bu yazarlar sonuçlarını aşağıda tanımlanan basitleştirmeler sayesinde elde edilenlerle karşılaştırmışlardır. Bunlar esas olarak atmosfer basınç verilerinden ($P \rightarrow 0$) V^* ve T^* 'yi ve daha sonra ise uygun şekilde yüksek basınç verilerinden P^* 'yi elde etmeyi kapsamaktadır.

Simha, Wilson ve Olabisi [11] 2.20 ve 2.21 denklemlerinin atmosferik basınç altında aşağıdaki interpolasyon ifadesi ile iyi bir şekilde ifade edilebileceğini göstermiştir:

$$\ln \tilde{V} = A(s, c) + B(s, c) \tilde{T}^{3/2} \quad (2.22)$$

A , B , s ve c 'nin azar azar değişen bir fonksiyonudurlar. Sonsuz uzunlukta s -mer için, $(0.95 < \tilde{V} < 1.40)$ sınırında $A = 0.1034$ ve $B = 23.885$ 'dir. Simha ve Wilson [12] göstermişlerdir. McKinney ve Simha [13] ile Jain ve Simha [14] denklem 2.22'de büyük ve küçük s değerleri için 2.20 ve 2.21 denklemleri ile karşılaştırdılar. Hartmann tarafından [10] gösterildiği gibi, simültane olarak uygun yöntemler kullanıldığı takdirde, deney ile teori arasında çok daha iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Bununla beraber burada basitleştirilmiş hali kullanılacaktır. O zaman denklem 2.22 teorisinin sayısal uygunluğunun hemen test edilebilmesine olanak sağlamaktadır. V^* ve T^* eğer belli bir sıcaklık sınırları arasında belli bir sistemin gerçek sabit karakteristikleri ise, o zaman benzer bir ifade deneysel izobar denklemi içinde verilebilir:

$$\ln V = C + D T^{3/2} \quad (2.23)$$

Burada C ve D verilen bir zincir molekül için lineer regrasyon sabitlerdir. Denklem 2.22 ve denklem 2.23'ün mukayesesi sonucu indirgeyici parametreler

$$V^* = \exp(C - A) \quad \text{ve} \quad T^* = (B/D)^{2/3} \quad (2.24)$$

elde edilir.

Daha önce belirtildiği gibi, c/s oranının evvelden bilindiği kabul edilmektedir. Alternatif, onun yerine geçen s -mer'in değiştirilmesinden ziyade n -mer ile birlikte kalmak ve " c "'yi keyfi bir değişken yani deneyle en iyi uyumlu değişken bir parametre olarak kabul etmektir. Bu değerini tespiti için her keyfi c değeri için denklem 2.20 ve 2.21'i çözerek denklem 2.22'deki A ve B katsayılarını yeniden hesaplanmasını gerekmektedir. Böylece denklem 2.12'de M_0 , kimyasal iskelet yapıda her bir karbon

birimine tekabül eden kütle olmaktadır. Bu metot molekülün içerdiği gruplarının karakterizasyonu ile ilgilendiğimiz zaman benimsenen yoldur.

2.3.2 Çok Bileşenli Molekül Sistemleri

Yukarıda tek moleküler sistem durumunda SS Hal Denklemlerini çıkardık. Bu kesimde ise birden fazla molekülden oluşan sıvı sistemlerini göz önüne alacağız.

Boşluk açısından denk olan ve *bütün* segmentlerinin boyutu eşit olan tek tür boşlukların bulunduğunu farz ediyoruz. Sırasıyla, boşlukların ve parçacık moleküllerinin sayısı N_h ve N_i ($1 \leq i \leq r$) ise işgal edilen siteler şöyledir :

$$y = \sum_i s_i N_i / N_h + \sum_i s_i N_i \quad (2.25)$$

Burada s_i , i 'nci s -mer'lerin zincir uzunluğudur. İlaveli olarak, N molekül sistemi için konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu olan Denklem 2.26'deki (Z_{conf}) cN 'nin yerine $\sum c_i N_i$ yazarak kimyasal karışımın konfigürasyonel bölüşüm fonksiyonu

$$Z_{conf} = g(N_i, y) [\nu_f(\tilde{V}, y)]^{\sum c_i N_i} \exp(-E(\tilde{V}, \tilde{T}, y) / kT) \quad (2.26)$$

şeklinde genelleştirilebilir. Tamamen rasgele bir karışım düşüncesi ile devam ederek, kombinasyon faktörü

$$\begin{aligned} \ln g(N_1, N_2, \dots, N_r, y) = & \\ & - \sum_i N_i \ln N_i + \ln[(z-1)/c] \sum_i (s_i - 1) N_i + \left(\sum_i N_i \right) \ln \left(\sum_i s_i N_i \right) \\ & - \sum_i N_i \ln y - \sum_i s_i N_i [(1-y)/y] \ln(1-y) \end{aligned} \quad (2.27)$$

formunda yazılır. Burada son iki terim y 'nin fonksiyonudur ve dolayısıyla bundan sonraki işlemlerde bu iki terim gözönüne alınacaktır. Serbest hacim faktörü ile ilgili

olarak, Prigogine tarafından hücre modeline dayalı karışımlar teorisini ile ilgili bir basitleştirme kavramını benimsiyoruz.[6] Farklı ebattaki kürelerin paketlenmesi sonucu ile açıkça uğraşmak yerine, her molekül veya segment için Denklem 2.17 ile verilen serbest hacim (v_f) formülündeki katı kısım hacmi v^* yerine basit şekilde ortalama bir $\langle v^* \rangle$ ile değiştirilir. Son olarakta, iki i ve j segmentleri arasındaki etkileşme enerjisi:

$$\phi_{ij} = \varepsilon_{ij}^* \left\{ 1.011 \left[v_{ij}^* / (y v) \right]^4 + 2.409 \left[v_{ij}^* / (y v) \right]^2 \right\} \quad (2.28)$$

cinsinden bütün şebekenin toplam enerjisi $E_o(V, T, y)$:

$$E_o = \frac{1}{2} y z \left\{ \sum_i N_i q_i X_i \phi_{ii} + \sum_{i \neq k} N q_i X_k \phi_{ik} \right\} \quad (2.29)$$

ile ifade edilir. Burada ilk toplam, site kesri ile ifade edilen X_i saf komponentlerde belirlenen bütün iç etkileşimleri içermektedir:

$$\begin{aligned} X_i &= x_i q_i / \sum x_i q_i \\ x_i &= N_i / \sum N_i \end{aligned} \quad (2.30)$$

X_i 'nin veya diğer herhangi bir saf yapının kullanımının yine rasgele karışım olarak varsayılmaktadır.

Denklem 2.29'u, Denklem (2.28) formuna ε^* 'ın yerine ortalama bir $\langle \varepsilon^* \rangle$ ile ve qz yerine bir ortalama $\langle qz \rangle = \sum x_i q_i z$ ile değiştirilerek ve serbest hacim faktöründen gelen $\langle v^* \rangle$ 'yi kabul ederek konulabilir. Bu elde edilen ortalamalar cinsinden elde edilen denklem Denklem 2.29 ile v^{-2} ve v^{-4} katsayılarını mukayese edecek olursak: [6]

$$\langle \varepsilon^* \rangle \langle v^* \rangle^m = \sum_{i,k} X_i X_k \varepsilon_{i,k}^* (v_{i,k}^*)^m \quad (m = 2, 4) \quad (2.31)$$

bağıntıları elde edilir. Burada v_{ij}^* ve ε_{ij}^* saf komponentler arası hacim ve etkileşme enerjileri parametreleridir. Denklem 2.31'de ε_{12}^* ve v_{12}^* in ikili sistemde ortalama ile karışımın parametreleri arası iki ilişki vermektedir. Aksi takdirde, teori üzerinde ayrı çift kombinasyonlar üzerinde çalışma yapmak gerekmektedir.

Denklem 2.27-2.29'den konfigürasyonel Helmholtz serbest enerjisi:

$$\begin{aligned}
 F_{conf} = -kT \ln Z_{conf} = & \\
 & NkT \ln y + kT \sum s_i N_i [(1-y)/y] \ln(1-y) \\
 & - 3kT \sum c_i N_i \left\{ \ln \left[(y\tilde{v})^{1/3} - 2^{-1/6} y \right] + \frac{1}{3} \ln \langle v^* \rangle \right\} \\
 & + \frac{1}{2} \sum N_i \langle q_z \rangle \langle \varepsilon^* \rangle (y\tilde{v})^{-2} [1.011(y\tilde{v})^{-2} - 2.409]
 \end{aligned} \tag{2.32}$$

elde edilir. Burada ilgilendiğimiz sadece hacim türevleridir ve g faktöründeki belli ifadeleri kullanmadık. Denklem 2.19'daki basınç ifadesi kullanarak:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \left[1 - 2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3} \right]^{-1} + \frac{2y}{\tilde{T}} (y\tilde{V})^{-2} [1.011(y\tilde{V})^{-2} - 1.2045] \tag{2.33}$$

hal denklemi elde edilir. Hal denklemindeki yapı fonksiyonu y 'nin çözümü için tamamlayıcı denklem serbest enerjinin y 'ye göre minimum şartı:

$$\begin{aligned}
 \frac{\langle s \rangle}{3 \langle c \rangle} \left[\frac{\langle c \rangle - 1}{\langle s \rangle} + y^{-1} \ln(1-y) \right] = & \\
 (1-\eta)^{-1} (\eta - 1/3) + \frac{y}{6\tilde{T}} (y\tilde{V})^{-2} [2.409 - 3.033(y\tilde{V})^{-2}] &
 \end{aligned} \tag{2.34}$$

ile verilir. Burada

$$\eta = 2^{-1/6} y (y\tilde{V})^{-1/3} \tag{2.35}$$

$$\langle c \rangle = \sum x_i c_i \quad (2.36)$$

ve

$$\langle s \rangle = \sum x_i s_i \quad (2.37)$$

Denklem 2.27 ve 2.28'deki indirgeyici parametreler Denklem (2.11)'deki tanımları korurken, orada görülen parametreler yukarıda gösterilen ortalamalarla yer değiştirilir ve böylece artık bu parametreler ilgili kompozisyonun fonksiyonlarıdır. Buna ilaveten kütle dengesinin göz önüne alınarak, Denklem (2.12)'deki M_o segment ağırlığı yerine

$$\langle M_o \rangle = \sum s_i x_i M_{oi} / \sum s_i x_i \quad (2.38)$$

ile verilen ortalama segmental molekül ağırlığı konularak geçerliliği korunabilir. Eğer düşük basınç ($P \rightarrow 0$) çalışmalarından, $\langle V^* \rangle$ ile $\langle T^* \rangle$ değerleri biliniyorsa, indirgenmiş basınç (P^*) değeri ve sonuçta karışım için komple hal denklemi, saf parçacıkların özellikleri ile tanımlanan $\langle M_o \rangle$ 'ın sayesinde, tahmin edilebilir. Yeniden tanımlamalar ışığı altında, Denklem 2.33 ve 2.34, homojen sıvılardan elde edilen Denklem (2.20) ve (2.21) önceki formuna sahiptir

Son olarak, *uygunluk prensibinin* geçerliliği noktasından homolog bir dizideki karışımın hal denkleminin (e.o.s.) ortalama zincir uzunluğuna ait homojen sisteminki ile benzer olacağını ima etmektedir.[15] Dikkatimizi çeken bir nokta da, hal denkleminde diğer parametrelerin varlığından dolayı, bunun çok yeterli bir koşul olmadığıdır. Bununla birlikte, n-parafinler gibi serilerde, Denklem 2.33 ila 2.38 arasındaki denklemler bu parametrelerin ortalamalarından dolayı ortaya çıkan sapma küçük olabilmektedir.

2.4.1 Kaynaklar

- [1] R. Simha ve U. Yahsi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2443 (1995); U. Yahsi, *PhD Thesis*, Case Western Reserve University, Dept. of Physics, 1994.
- [2] R. H. Fowler ve E. A. Guggenheim , *Statistical Thermodynamics*, The Macmillan Company, P273, 321 (1939).
- [3] J. E. Lennard-Jonnes, F. R. S. ve A. F. Devonshire, *Proc , Roy, Soc, A*, **163**, 53(1937); **165**, 1 (1938), J. E. Lennard-Jonnes, *Proc, Phys, Soc, London*, **43**, 461 (1931).
- [4] H. Eyring ve J. O. Hirschfelder, *J. Phys, Chem.*, **41**, 250 (1937).
- [5] I. Prigogine, N. Trappeniers ve V. Mathot, *Disc., Farad., Sci.*, **15**, 93 (1953).
- [6] I. Prigogine, A. Bellemans ve V. Mathot , *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1957.
- [7] Robert Simha ve Thomas Somcynsky, *Macromolecules*, **2**, 342 (1969).
- [8] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **9**, 660 (1941); **10**, 51 (1942).
- [9] Maurice L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **9**, 440 (1941); *J. Phys. Chem.*, **46**, 151 (1942); *Ann. N. Y. Acad. Sci.* , **431** (1942).
- [10] Bruce Hartmann, Robert Simha ve Alan E. Berger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2603 (1989).
- [11] Robert Simha ve Phillip S. Wilson ve Olagoke Olabisi, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **251**, 402 (1973).
- [12] Robert Simha ve Phillip S. Wilson , *Macromolecules* , **6**, 908 (1973).
- [13] J. E. McKinney ve Robert Simha , *Macromolecules*, **7**, 894 (1974).
- [14] R. K. Jain ve Robert Simha, *J. Chem. Phys .* , **72** , 4909 (1980).
- [15] R. K. Jain ve Robert Simha, *Macromolecules* , **13**, 1501 (1980).

BÖLÜM 3

ORTALAMA HACİM VE ENERJİ PARAMETRELERİNİN GRUB KATKILARINA AYRIŞTIRILMASI

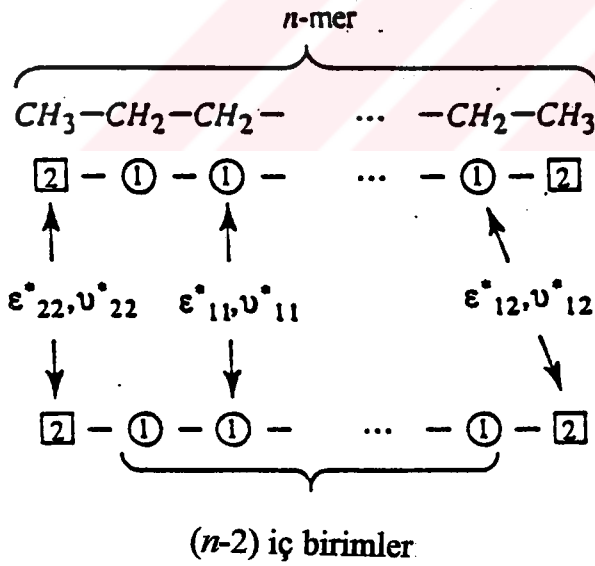
3.1 HOMOJEN DOĞRUSAL ZİNCİR HİDROKARBONLAR[1]

Simha ve Somcynsky tarafından formüle edilen boşluk teorisi yüksek ve düşük moleküler ağırlıklı eriyiklerin denge hallerine (*PVT*) uygulanır. Bunlar arasında *n*-parafinler de bulunmaktadır. Kopolimerler ve çok bileşenli sistemlere de uygulanmıştır. Bu teori, segmentler için tanımlanmış v^* ve ϵ^* parametreleri ile çalışmaktadır. Molekölün serbestlik derecesi hacme bağımlı ölçüsü $3c$ 'dir. Fiziksel karışımlarda bu parametreler kendi içindeki çapraz etkileşimleri de içeren ortalamaları temsil etmektedir. İlki hakkında bilgi tek tek herbir zincir uzunluğu üzerinde yapılan çalışmalardan elde edilmiştir. Karışımın kendisi ise ikincisi hakkındaki bilgiyi vermektedir.

Yeterince büyük molekül uzunluğu olan doğrusal zincir molekül sistemleri tek tür yapısal birimi etkin şekilde içermektedir ve bu nedenle parametreler tek set halinde bulunmaktadır. Diğer yandan buna karşıt gelen kısa zincir molekül yapılarda terminal ve iç birimlerin karışımlarından oluşmaktadır. Bir önceki bölümde gösterilen denklemlerin uygulaması sonucu ortalama parametreleri elde edilmektedir. Yine de temel ve öngörüsül ilişkin nedenlerden dolayı, bu ortalamaları ayırtmak ve *PVT* parametrelerine ayrı ayrı grup katkılarını öğrenmek üzere bunları elde etmek önem

kazanmaktadır. Daha önceki çalışmalarda polietilen ve n -parafin [2,3] karşılaştırarak bir başlangıç yapılmıştır. Zhou [4] ise Jain ve Simha [5]'nin karışım teorisine dayanarak belli alkanlar ve onların karışımları için uygun bir analiz yürütmüştür. İyi bir niceliksel uyum elde edilmiştir. Bununla birlikte bu yazarlar analizleri sırasında $3c = s+3$ olan SS tarafından eşit bir s -mer aracı benimsemişlerdir. Bu ise, doğrusal zincirde terminal ve iç temel birimlerin ayrı ayrı grup katkılarını öğrenmeye izin vermemektedir. Bu nedenle biz, s -mer yöntemi yerine n -meri kullanacağız. Örgü noktaları üzerindeki farklı birim ve boşlukların yerleştirmesini rasgele olduğunu kabul ediyoruz.

Şimdi, $(n-2)$ CH_2 ve 2 CH_3 içeren lineer bir çift parafin zincirini ele alalım. Şekil 1'de her bir ayrı elemanın karakteristik etkileşim enerjileri ve itme hacimlerini göstermektedir. Bunlar, sanki, tek tür birim tarafından oluşturulmuş zincir molekülüne uygulayarak edilerek elde edilen $\langle \epsilon \rangle^*$ ve $\langle v \rangle^*$ ortalama değerleri ile ilişkilidir.



Şekil 3.1 : Bir n -mer içersinde etkileşim parametrelerinin düzeni ve tanımı (ϵ_{ij}^* , v_{ij}^* ; $i,j=1,2$).

1 ve 2 indisleri sırasıyla metilen ve metili göstermektedir.

Şekil 3.1'de gösterildiği gibi bir lineer alkanın etkileşim enerjisi ve itme hacmi (sırasıyla, ε_{ij}^* ve ν_{ij}^*) aşağıdaki gibidir:

ε_{11}^* ve ν_{11}^* , bir çift iç birim arası (CH_2-CH_2)

ε_{22}^* ve ν_{22}^* , bir çift terminal birim arası (CH_3-CH_3)

ε_{12}^* ve ν_{12}^* , bir çift iç ve terminal birim arası (CH_2-CH_3)

Sırasıyla iç birim ve terminal birimlerin komşu moleküller arası yapmış olduğu temas sayıları:

$$q_{1z} = (n-2)(z-2) \quad \text{ve} \quad q_{2z} = 2(z-1) \quad (3.1)$$

ile verilir. Buradan tekabül eden temas olasılıkları sırasıyla:

$$P_1 = (n-2)(z-2)/q_z \quad \text{ve} \quad P_2 = 1 - P_1 = 2(z-1)/q_z \quad (3.2)$$

ve burada

$$q_z = q_{1z} + q_{2z} = (n(z-2) + 2)$$

temas çiftlerinin toplam sayısıdır. 1 ve 2 indisleri sırası ile iç ve terminal birimleri göstermektedir.

Bir (k,l) inci çift arasındaki etkileşim enerjisinde bulunan hacme bağlı faktör, denklem 2.5 ve 2.16'ya göre:

$$\Phi_{kl} = \varepsilon_{kl}^* \left[1.011 \left(\nu_{kl}^* / \omega \right)^4 - 2.409 \left(\nu_{kl}^* / \omega \right)^2 \right], \quad (k,l = 1, 2) \quad (3.3)$$

olmaktadır. Bu faktörler ilgili temas olasılıkları ile temas sayılarının sonucu ile ölçülmektedir. Bu şekilde toplam örgü enerjisi için

$$E_o = \frac{1}{2} yN [q_{1z} (P_1 \Phi_{11} + P_2 \Phi_{12}) + q_{2z} (P_1 \Phi_{12} + P_2 \Phi_{22})] \quad (3.4)$$

elde edilir. yN faktörü işgal edilen örgü noktaları fraksiyonu açıklamakta ve $\frac{1}{2}$ faktörü ise çift sayımdan dolayı gelmiştir. Parantez içindeki ilk iki terim 1 ve 2 ile etkileşimde bulunan birinci türün (metilinin) katkılarını ve son iki terim ise 1 ve 2 ile etkileşimde bulunan ikinci türün (metilin) temsil etmektedir. Diğer yandan $\langle \varepsilon \rangle^*$ ve $\langle \nu \rangle^*$ ortalamaları ile, E_o Denklem 2.28'de olduğu gibi aşağıdaki denklem tarafından verilir:

$$E_o = \frac{1}{2} yN q_z \langle \varepsilon \rangle^* [1.011 (\langle \nu \rangle^* / \omega)^4 - 2.409 (\langle \nu \rangle^* / \omega)^2] \quad (3.5)$$

Denklem 3.4 ve 3.5 teki ω^{-2} ve ω^{-4} faktörlerinin kat sayıları mukayese edildiğinde:

$$(u + v) \langle \varepsilon \rangle^* \langle \nu \rangle^{*n} = u^2 \varepsilon_{11}^* \nu_{11}^{*n} + v^2 \varepsilon_{22}^* \nu_{22}^{*n} + 2uv \varepsilon_{12}^* \nu_{12}^{*n} \quad (n=2, 4) \quad (3.6)$$

ve

$$u = (n-2)(z-2) \quad \text{ve} \quad v = 2(z-1)$$

polinom denklemleri elde edilir. Bu denklemler ortalama karakteristik parametreleri ile birimler arası etkileşimleri göz önüne alan ayrıştırılmış karakteristik parametreler arası bağıntıyı vermektedir. Denklem 2.20 ve 2.21'in çözümünden elde edilen ortalama karakteristik parametreler Denklem 2.30 ile verilen denklem sistemi ile ayrıştırılarak molekül birimleri arasındaki etkileşme parametrelerini tespit edilebilir.

3.2 ÇOKBİLEŞENLİ DOĞRUSAL ZİNCİR HİDROKARBONLAR

Burada iki bileşenli bir hidrokarbon sıvıyı inceleyeceğiz N_a ve N_b moleküllerinden oluşmuş olan sıvı hidrokarbon moleküllerin serbestlik derecesi hacıma bağımlı ölçüleri sırasıyla $3c_a$ ve $3c_b$ 'dir. Teori yine tek bileşenlerde olduğu gibi çok bileşenli sistemlerde de birimler arası ortalama ν^* ve ε^* karakteristik parametreleri ile çalışmaktadır. Fiziksel karışımlarda bu parametreler kendi içindeki çapraz etkileşimler üzerinde uygun karışımların ortalamalarını temsil etmektedir. Fakat çok

bileşenli kimyasal karışımlarda hem molekül yapısındaki fiziksel karışımların hem de farklı bileşenler arasındaki çapraz etkileşimleri göz önüne alınması gerekmektedir.

Zhou ve grubu, [4] ve Jain ve Simha, [5] karışım teorisine dayanarak belli alkanlar ve onların karışımları analize sırasında $3\langle c \rangle = \langle s \rangle + 3$ özdeşliğini bir s -mer için benimsemişlerdir. Bu ise doğrusal zincirde iç ve terminal birimleri arası ayrı ayrı grup katkılarını belirlemek için mümkün değildir. Bu nedenle s -mer prosedürü yerine n -meri kullanacağız. Örgü noktaları üzerindeki farklı birim ve boşlukların yerleştirilmesini rasgele olduğunu kabul ediyoruz.

Şimdi $(n-2)$ adet a , 2 adet b 'den oluşan normal bir M farklı parafin zincirini ele alalım. (Bölüm 3.1'de homojen sıvılarda iç ve harici segmentleri 1 ve 2 ile göstermiştik, fakat burada a ve b ile gösteriyoruz.) Normal alkanlar için etkileşim enerjisi ve itme hacim ε_{ij}^* ve v_{ij}^* ($i,j=a,b$) parametreleri Bölüm 3.1'de tanımlandığı gibidir. Homojen sıvı parafinler için elde ettiğimiz bu parametreler ortalama karakteristik $\langle \varepsilon^* \rangle$ etkileşim enerjileri ve $\langle v^* \rangle$ itme hacimleri ile ilişkilidir. Aynı ilişkiyi birden fazla kimyasal karışımları da göz önüne alarak elde etmeyi istiyoruz. Her birime denk gelen komşu moleküller arası temas sayıları ($i=1, M$):

$$\begin{aligned} q_{1a} &= (n_1 - 2)(z - 2) \\ q_{2a} &= (n_2 - 2)(z - 2) \\ &\vdots \\ q_{ia} &= (n_i - 2)(z - 2) \end{aligned} \quad (3.7)$$

ve

$$\begin{aligned} q_{1b} &= 2(z - 2) \\ q_{2b} &= 2(z - 2) \\ &\vdots \\ q_{ib} &= 2(z - 2) \end{aligned} \quad (3.8)$$

burada (i, a) , i nci molekülün iç birimlerden (a 'nın) her birinin diğer moleküllerin birimleri ile yapmış olduğu temas sayısıdır. İç birimlerin ve dış birimlerin yapmış olduğu temas olasılıkları sırasıyla:

$$P_a = \frac{N_1 q_{1a} + N_2 q_{2a} + \dots + N_i q_{ia}}{N_1 q_1 + N_2 q_2 + \dots + N_i q_i} = \frac{\sum_i N_i q_{ia}}{\sum_i N_i q_i} = \frac{\langle q_a \rangle}{\langle q \rangle}$$

$$P_b = \frac{N_1 q_{1b} + N_2 q_{2b} + \dots + N_i q_{ib}}{N_1 q_1 + N_2 q_2 + \dots + N_i q_i} = \frac{\sum_i N_i q_{ib}}{\sum_i N_i q_i} = \frac{\langle q_b \rangle}{\langle q \rangle} \quad (3.9)$$

burada $q_i = q_{ia} + q_{ib} = (n_i(z-2) + 2)$ i 'nci temas çiftlerinin toplam sayısıdır. a ve b indisleri sırası ile iç ve terminal birimleri göstermektedir.

Bir (a, b) çifti arasındaki etkileşim enerjisinde hacme bağlı faktör denklem 2.5 ve 2.16 ya göre

$$\phi_{ab} = \varepsilon_{ab}^* \left[1.011(\nu_{ab}^* / \omega)^4 - 2.409(\nu_{ab}^* / \omega)^2 \right] \quad (3.10)$$

ifade edilir. Denklem (3.7), (3.8) ve (3.9)'da verilen ilgili temas olasılıkları ile temas sayılarının katkılarını gözönüne alarak toplam örgü enerjisi:

$$E_o = \frac{1}{2} yN \left\{ \langle q_{ia} \rangle (P_a \phi_{aa} + P_b \phi_{ab}) + \langle q_{ib} \rangle (P_a \phi_{ab} + P_b \phi_{bb}) \right\} \quad (3.11)$$

elde edilir. Diğer yandan $\langle \varepsilon \rangle^*$ ve $\langle \nu \rangle^*$ ortalamaları ile, E_o denklem 2.16'da olduğu gibi

$$E_o = \frac{1}{2} yN q_i \langle \varepsilon \rangle^* \left[1.011(\langle \nu \rangle^* / \omega)^4 - 2.409(\langle \nu \rangle^* / \omega)^2 \right] \quad (3.12)$$

Denklem (3.11) ve (3.12) mukayese edildiğinde ω^{-2} ve ω^{-4} faktörlerinin katsayıları denkleştirilmesiyle

$$\begin{aligned} \langle q_i \rangle^2 \langle \varepsilon \rangle^* \langle \nu \rangle^{*m} = & \langle q_{ia} \rangle^2 \varepsilon_{aa}^* \nu_{aa}^{*m} + \langle q_{ib} \rangle^2 \varepsilon_{bb}^* \nu_{bb}^{*m} + 2 \langle q_{ia} \rangle \langle q_{ib} \rangle \varepsilon_{ab}^* \nu_{ab}^{*m} \\ & (m=2, 4) \end{aligned} \quad (3.13)$$

polinom denklemleri elde edilir.

3.3 Kaynaklar

- [1] R. Simha ve U. Yahsi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2443 (1995); U. Yahsi, *PhD Thesis*, Case Western Reserve University, Dept. of Physics, 1994.
- [2] Olagoke Olabisi ve Robert Simha , *Macromolecules*, **8**, 211 (1975).
- [3] R. K. Jain ve Robert Simha , *J. Chem. Phys.*, **70** (**06**), 2792 (1979); *J. Chem. Phys.* ,**70** (11), 5329 (79); *Ber. Bunsenges Phys . Chem* , **85**, 626 (1981).
- [4] Honggang Zhou, Bernard Lagourette, Jacques Allies ve Pierre Xans , *Fluid Phase Equilibira*, **47**, 153 (1989); **59**, 309 (1990).
- [5] R. K. Jain ve Robert Simha, *Macromolecules*, **13**, 1501 (1980).

BÖLÜM 4

n-Parafin Karışımına Uygulanması

4.1 Deney Sonuçlarının Kaynakları

Yıllar önce API (American Petroleum Institute) Araştırma Projesi desteğinde Pennsylvania State Üniversitesinde hidrokarbon sıvıların PVT ve viskozite ölçümleri yapılmıştır.[1,2] Bu çalışmalar n-parafinden başlayarak sistematik yapı değişiklikleri göz önüne ele alarak elde edilmiştir. Sonuçlar referans 1-2 de belirtildiği gibi rapor, tez ve makale olarak yayınlamıştır. Bu verilerin daha önceki analizlerin de grup katkıları Prigogine'nin[3] hücre modeline dayanılarak Hadden ve Simha[4] tarafından elde edilmiştir. Bu çalışmalarda hacim, zincir uzunluğu, çift-bağ ve halkalar arasında ilişki sağlanmıştır. Özellikle n-parafinler için daha geniş zincir uzunluklarda ve geniş PVT aralıklarında diğer veriler mevcuttur. Fakat sonuçların birliği ve uygunluğu açısından API veri setleri Yahsi[5] tarafından kullanılmıştır. Ve SS teorisini bu probleme uygulamıştır.

Tablo 4.1 Kullanılan n-parafin karışımlarının kesri ile sıcaklık ve basınç aralıkları.

YAPI	x: Fraksiyon	T(°K) Aralığı	Basınç P _{max}	Kaynaklar
$x\text{C}_{10}+(1-x)\text{C}_{14}$	0	(313-353)	1000	6
	0.15	"	"	
	0.25	"	"	
	0.35	"	"	
	0.50	"	"	
	0.60	"	"	
	0.75	"	"	
	0.90	"	"	
	1.00	"	"	
$x\text{C}_6+(1-x)\text{C}_{12}$	0.5	(298-348)	4360	7
$x\text{C}_{10}+(1-x)\text{C}_{16}$	0.5	(348-373)	4228	7
$x\text{C}_8+(1-x)\text{C}_{12}$	0.5	(298-373)	4126	7
$x\text{C}_6+(1-x)\text{C}_{16}$	0.4	(298-373)	4184 ¹	8
$x[\text{C}_{14} + \text{C}_{16}] + (1-2x)\text{C}_{10}$	0.2	(298-358)	3591	8

Bu problemi fiziksel olduğu gibi kimyasal karışıma da uygulamak istiyoruz. Bunun için Yahsi'nin saf parafinlerden elde ettiği temel karakteristik parametrelerini karışım için uygulamayı istiyoruz. Test edeceğimiz veriler için API veri setlerine bağlı kalmamız gerekmemektedir. Bilakis bu parametrelerin güvenilirliğini başka veri setleri ile mukayese ederek test etmiş oluruz. Kullandığımız karışımların listesi ve referansları ile birlikte deney verilerinin sınırları Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

4.2 Harici Serbestlik Derecesi, 3c

Homojen sıvıların s-mer segmental sistemi için, 3c/s oranı uzun zincirli moleküller için birim değere, 1+3/s 'in ise kısa zincir moleküller için benimsenmiş ve Simha[9] ve Somcynsky [10] tarafından incelenmiştir. Ayrıca Bölüm 2'ye bakınız.

Burada lineer zincir'i karbon atomlarının sayısı olan n birimlere (segmentlerine) bölüyoruz. Önceki bölümlerde tartışıldığı gibi, bölüşüm fonksiyonundaki etkin olan 3c dış serbestlik derecesi keyfi sabit olarak muamele edilerek bulunabilir. Bu keyfi sabit deneysel mevcut bütün sıcaklık ve basınçlar ile teorinin mukayesesi sonucu en iyi uygun değer olarak bulunur. Buna karşılık gelen karakteristik parametreleri Bölüm 2'de izah edildiği gibi elde edilir. Yahsi Ph. D. tezinde bunun için API setinden $n-12$, $n-15$ ve $n-18$ lineer parafinleri ele alarak gerekli harici serbestlik derecelerini ve buna tekabül eden karakteristik parametrelerini elde etmiştir. Bu bileşikler, serbestlik derecelerini ölçmek için önemli olan yüksek basınçlı bilgileri bulunan tek API verileri niteliğindedir. Bu veriler $37.8 < T (^{\circ}\text{C}) < 135$ sıcaklık dereceleri arasında atmosfer basıncından 3445 bara kadar uzanmaktadır. Tablo 4.2'de bu parafinlere tekabül eden serbestlik dereceleri ve verilen deney sonuçları ile teorinin mukayesesi sonucu elde edilen standart sapma ile ortalama ve azami hata miktarlarını vermektedir. Yahsi bu değerleri

$$c = (n-2)c_i + 2c_e \quad (4.1)$$

ile verilen lineer bir denklem ile temsil etmiştir. Burada serbestlik derecelerine iç ve dış birimlerinin katkısı olarak $c_i = .070$ ile $c_e = 0.5815$ ve doğrusal regresyon sonucu en yüksek sapma değeri $\pm \% 0.34$ verilmiştir. Tablo 4.2'de bu değerler Denklem 1'de kullanarak elde edilen sonuçlar parantez içinde belirtilmiştir. Bu ise bize dış etkilerin

oldukça yüksek zincir uzunluklarına kadar önemli derecede etkin kaldığını ima etmektedir. Teorik hata miktarları basınç ve sıcaklık ile artmaktadır. Teorideki hacimsel hata yüzdesi 3445 bara kadar % 0.7'yi aşmadığı ve atmosferik basınç altında azami hata ise % 0.07 olduğu aynı tezde ifade edilmiştir. [5]

Karışımlar için de bu serbestlik derecesi formülünü kullanabileceğimiz varsayımıyla herhangi bir karışım için Denklem 2.36'da verildiği gibi $\langle c \rangle = \sum x_i c_i$ formülünden hesap edebiliriz. Burada x_i ilgili karışımdaki i nci molekülün molar kesri ve c_i ise aynı molekülün molekülün serbestlik derecesi olup Denklem 4.1'den elde edilebilir. Ayrıca karışımın segment sayısı ise aynı şekilde Denklem 2.37'de verildiği gibi $\langle s \rangle = \sum x_i s_i$ formülünden hesap edilir. Burada s_i , i nci molekülün segment sayısıdır.

Tablo 4.2. $n=12, 15$ ve 18 zincir uzunluklarındaki parafinlerin serbestlik dereceleri ve teorik hacimsel hata miktarlarıdır. Parantez içindeki değerler Denklem 3.1'den elde edilen değerlerdir.

N	c	Ortalama Hata %	Azami Hata %	STD %
12	1.86 (1.863)	0.31	0.70	0.48
15	2.08 (2.073)	0.15	0.42	0.23
18	2.28 (2.283)	0.14	0.47	0.21

Tablo 4.2'de bahsedilen hata miktarları ve bundan sonra kullanacağımız hata hesapları aşağıdaki şekilde olacaktır:

Ortalama hata yüzdesi (Ortalama Hata %)

$$\Delta V_i = 100 |V_{ith} - V_{i \exp}| / V_{i \exp} \quad (4.2)$$

$$\Delta V_{ort} = (1/N) \sum \Delta V_i \quad (4.3)$$

En fazla hata yüzdesi (Azami Hata %)

$$\Delta V_{\max} = \text{Max}(\Delta V_i) \quad (4.4)$$

standart sapma yüzdesi (STD %)

$$\Delta V_{std} = 100 \frac{(\sum (V_{ith} - V_{exp})^2)^{1/2}}{N} \quad (4.5)$$

Burada V_{exp} deneysel hacim ve V_{th} teorik olarak hesaplanan hacim anlamındadır ve i indisi bütün veriler üzerinden toplamı göstermektedir.

4.3. Karakteristik Parametreler ve Onların Grup Katkıları

P^* , T^* ve V^* karakteristik parametreleri Denklem 2.11 ile verilen ε^* ve ν^* değerlerine bağlıdır. Yahsi, ε^* ve ν^* karakteristik parametrelerini Bölüm 2’de anlatıldığı üzere saf hidrokarbon sıvı molekül segmentlerini iç ve dış katkıları şeklinde ayrıştırılmıştır. Evvela parafin sıvılar için P^* , T^* ve V^* karakteristik parametreleri için ortalama $\langle \varepsilon \rangle^*$ ve $\langle \nu \rangle^*$ karakteristik parametrelerini bulunmuştur. Bu parametreleri kullanarak Denklem 3.6’daki polinom denklemlerinden metil (CH_3) ve metilinin (CH_2) karakteristik grup katkıları elde edilmiştir. Bu katkı parametreleri Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.3. Lineer zincir moleküllerinin grup karakteristik parametreleri. 1, 2 indisleri metilin ve metili temsil etmektedir.

$\nu_{11}^* = 16.480 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$	$\varepsilon_{11}^* = 136.16 \text{ }^\circ\text{K}$
$\nu_{12}^* = 17.908 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$	$\varepsilon_{12}^* = 218.61 \text{ }^\circ\text{K}$
$\nu_{22}^* = 23.589 \text{ cm}^3 \text{ mole}^{-1}$	$\varepsilon_{22}^* = 234.36 \text{ }^\circ\text{K}$

ε_{ij}^* ($^\circ\text{K}$) birimi ε_{ij}^* / k ile tanımlanmaktadır ve uygun Boltzmann sabiti ile indirgenmiş.

Bu yöntemin tersine bu parametreler yine Denklem 3.6’dan yerine konularak istenilen zincir uzunluğundaki parafinin ortalama karakteristik parametreleri ve buradan da bu parafinin P^* , V^* , ve T^* karakteristik parametresi bulunur. Bu parametreler kullanılarak SS teorisinden verilen basınç ve sıcaklıkta ilgili parafinin hacmi hesap edilebilir. Bunun için Yahsi tezinde $n=12$ ’den $n=32$ ’ye kadar parafinler

kullanmış ve hacimde ki maksimum hata miktarı atmosfer basıncında %0.22'yi ve yüksek basınçlara kadar ise %0.89'u aşmadığını gözlemiştir.

4.4 Grup Katkılarını Kullanarak *n*-parafin Karışımının Karakteristik Parametrelerinin Elde Edilmesi

Kesim 4.3'de saf malzemeden elde edilen metil ve metilinin grup karakteristik parametreleri tartışılmış ve Tablo 4.3'de listelenmiştir. Bu grup katkılarının fiziksel karışım ile birlikte kimyasal karışımlar içinde geçerli olduğu varsayımı ile onların karakteristik parametrelerini bulup verilen basınç ve sıcaklıkta hacimlerini tahmin edeceğiz. Bunun için hem fiziksel ve hem de kimyasal karışımları göz önüne alarak elde ettiğimiz Denklem 3.13 ile verilen polinom denklemlerini kullanacağız.

$x C_{10}H_{22} + (1-x) C_{14}H_{30}$ karışımı:

Tablo 4.1'e verildiği gibi x molar kesrini göstermek üzere 0, 0.15, 0.25, 0.35, 0.50, 0.60, 0.75, 0.90 ve 1.0 kesrinde C_{10} ve C_{14} 'ün karışımları 313°K ve 353°K sıcaklıkları arasında 1000 bar basınca kadar verileri göz önüne alınmıştır. Bu karışımın $\langle 3c \rangle$ ortalama serbestlik dereceleri ve $\langle s \rangle$ ortalama segment uzunluğu Kesim 4.2'de izah edildiği gibi sırasıyla Denklem 2.36 ve 2.37'den hesap edilmiş ve Tablo 4.4'de her molar kesri için ayrı ayrı gösterilmiştir. Karakteristik parametreler ise Tablo 4.3'de verilen grup karakteristik parametrelerini Denklem 3.13 kullanarak verilen karışım için ortalama $\langle \epsilon \rangle^*$ ve $\langle v \rangle^*$ karakteristik parametreleri bulunur. Bu işlemler Mathematica Software programında Ek A'da verildiği şekilde yapılmıştır. Bu parametrelerden Denklem 2.11 kullanılarak ilgili karışımı temsil eden karakteristik parametresi elde edilmiş olur. Tablo 4.4'de bu karakteristik parametreler verilen karışım kesirleri için ayrı ayrı belirtilmiştir.

Şimdi verilen bir karışım setleri için karakteristik parametrelerini Denklem 2.33 ve 2.34 ile verilen karışımların SS Hal denklemlerinde kullanılarak ilgili karışımın verilen bir basınç ve sıcaklıkta hacimlerini hesap edebiliriz. Bulduğumuz bu teorik hacim ile deney verilerini Denklem 4.2-4.5 aracılığıyla mukayese edilerek teorinin deneyden sapma miktarları hesap edilir. Tablo 4.4'de ortalama hata, azami hata ve

standart sapma (SDS) miktarları liste halinde verilmiştir. Ayrıca Ek B’de her bir data noktası için teorik olarak bulduğumuz hacim ve diğer indirgenmiş değerler verilmiştir ve deney sonuçları ile mukayesesi sonucu hata miktarları belirtilmiştir. Azami hata %0.82 ile %90C₁₀+%10C₁₄ karışımında gözlenmiştir ve buna tekabül eden ortalama hata ve standart sapma sırasıyla %0.34 ve %0.52 olarak elde edilmiştir. Diğer karışım oranlarında ise azami hata miktarı çok daha düşüktür. Bu ortalama hata miktarları saf (karışım olmadığı) durumlardaki ile mukayese edildiğinde %0.20 azami hata ile C₁₄ çok düşük ve %0.71 azami hata ile C₁₀ ise aynı mertebeye yakındır. Dikkat edilecek olursa C₁₀’nun karışımındaki oranı arttıkça hata miktarı da yükseldiği gözlenmektedir. Bunun nedeni ise kullandığımız grup karakteristik parametreleri $n=12$ ’den $n=32$ ‘ye kadar lineer parafinleri göz önüne alınarak elde edilen parametrelerdir.[5] Dolayısıyla $n=10$ olduğunda hata miktarlarında bir artma gözlenebilir. Karışımında C₁₄ oranları arttıkça bu miktarlar daha da düşük olduğu tablodan görülebilir. Dolayısıyla kullandığımız grup katkı parametreleri karışımların SS teorisine uygulandığında çok uygun sonuçlar elde edilmiş olduğu gözlenir. Fakat C₁₂’nin altında C₃₂’nin üzerindeki söz konusu olduğunda hata miktarı beklenenden fazla olabilir.

Tablo 4.4. Doğrusal Zincir Karbonhidrat Karışımı ($x\text{C}_{10}\text{H}_{22} + (1-x)\text{C}_{14}\text{H}_{30}$) ‘nın Karakteristik Parametre Tablosu.

x	0.0	0.15	0.25	0.35	0.50	0.60	0.75	0.90	1.00
$\langle M_o(g) \rangle$	14.170	14.176	14.181	14.186	14.194	14.199	14.209	14.220	14.228
$\langle c \rangle$	2.003	1.961	1.933	1.905	1.863	1.835	1.793	1.751	1.723
$\langle s \rangle$	14.0	13.4	13.0	12.6	12.0	11.6	11.0	10.4	10.0
v^* (cc/m)	17.579	17.634	17.673	17.716	17.784	17.834	17.915	18.007	18.074
ε^* (°K)	154.99	155.68	156.16	156.67	157.49	158.08	159.03	160.07	160.82
V^* (cc/g)	1.2406	1.2439	1.2463	1.2488	1.2529	1.2559	1.2608	1.2663	1.2703
T^* (°K)	10988	10796	10664	10527	10314	10165	9934	9690	9521
P^* (bar)	7435	7450	7460	7470	7486	7497	7515	7533	7546
Orthata%	0.11	0.15	0.15	0.21	0.23	0.13	0.16	0.34	0.43
Azahata%	0.20	0.41	0.40	0.57	0.49	0.50	0.41	0.82	0.71
SDS%	0.15	0.26	0.27	0.35	0.29	0.30	0.27	0.52	0.65

$x C_n + (1-x) C_m$ karışımı:

Tablo 4.5’de verilen parafinlerin verilen oranlarında karışımını Yahsi’nin temel karakteristik parametrelerini kullanarak verilen basınç ve sıcaklıkta karışımın hacimlerini elde etmek istiyoruz. Kaynak 7 ve 8’de ilgili karışımların verileri verilmiştir ve Tablo 4.1’de belirtilmiştir.

İlgili karışımın ortalama grup karakteristik parametreleri Tablo 4.3’de verilen grup karakteristik parametrelerinin Denklem 3.13 kullanılmasıyla elde edilir. Denklem 2.11 yardımıyla buna tekabül eden moleküller karakteristik $P^*-V^*-T^*$ parametreleri elde edilir. Bu hesaplar Ek A’da verilen Mathematica çıktısında olduğu gibi hesap edilmiş ve bulduğumuz karakteristik parametreler Tablo 4.5’de tablo haline getirilmiştir. Bu karışımın $\langle 3c \rangle$ ortalama serbestlik dereceleri ve $\langle s \rangle$ ortalama segment uzunlukları Kesim 4.2’de izah edildiği gibi sırasıyla Denklem 2.36 ve 2.37’den hesap edilmiş ve Tablo 4.5’de her molar kesri için ayrı ayrı gösterilmiştir.

Tablo 4.5. Linear Hidrokarbon Sıvılarının Karakteristik Parametre Tablosu

Parametreler	C_{12}	C_{16}	$xC_6-(1-x)C_{12}$	$xC_6-(1-x)C_{16}$	$xC_8-(1-x)C_{12}$	$xC_{10}-(1-x)C_{16}$	$x[C_{14}+C_{16}]$ $+(1-2x)C_{10}$
x	1	1	0.501	0.4	0.5	0.5	0.2
$M_o(g)$	14.194	14.152	14.250	14.194	14.228	14.181	14.194
$\langle c \rangle$	1.860	2.14	1.653	1.863	1.723	1.933	1.863
$\langle s \rangle$	12.0	16.0	8.99	12.0	10.0	13.0	12.0
$\langle U^* \rangle (cc/mol)$	17.784	17.423	18.269	17.784	18.073	17.673	17.784
$\langle \varepsilon^* \rangle (^{\circ}K)$	157.49	152.72	162.97	157.50	161	156.16	157.50
$V^* (cc/g)$	1.2513	1.2311	1.2820	1.2530	1.2703	1.2462	1.2529
$T^* (^{\circ}K)$	10287	11561	9066.7	10313	9521	10664	10313
$P^* (bar)$	7465	7379	7582	7486	7546	7460	7486
Ort. Hata %	0.31	0.31	0.938	0.47	0.74	0.37	0.42
Aza. Hata %	1.01	1.00	1.53	0.75	1.54	0.55	0.70
SDS %	0.50	0.50	1.216	0.60	1.074	0.51	0.540

Şimdi verilen bir karışım setleri için karakteristik parametrelerini Denklem 2.33 ve 2.34 ile verilen karışımların SS Hal denklemlerinde kullanılarak ilgili karışımın verilen bir basınç ve sıcaklıkta hacimlerini hesap edebiliriz. Bulduğumuz bu teorik hacim ile deney verilerini Denklem 4.2-4.5 aracılığıyla mukayese edilerek teorinin deneyden sapma miktarları hesap edilir. Tablo 4.5’de ortalama hata, azami hata ve standart sapma (SDS) miktarları her bir karışım için liste halinde verilmiştir. Ayrıca mukayese edilmesi açısından C_{12} ve C_{16} saf bileşenlerden oluşan parametreler ve hata miktarları verilmiştir.[5] C_{10} ve C_{14} saf bileşenler ise Tablo 4.4’de verilmişti. Ayrıca Ek B’de her bir veri noktası için teorik olarak bulduğumuz hacim ve diğer indirgenmiş değerler verilmiştir ve deney sonuçları ile mukayesesi sonucu hata miktarları belirtilmiştir.

Azami hata miktarları C_6 - C_{12} ve C_8 - C_{12} ’de sırasıyla %1.53 ve %1.54 olarak gözlenmiştir. Saf durumda C_{12} ’de azami hata %1.01 olarak gözlenmiştir. Karışımın hatanın artmasının nedeni evvelki karışımın tartıştığımız gibi C_6 ve C_8 ’nin grup katkı parametrelerinin elde edildikleri C_{12} - C_{32} sınırlarının altında olması olarak izah edilmişti. Ayrıca azami basınç değeri 4360 bar’a kadar çıkmaktadır. Oysaki grup katkı parametrelerinin eldesinde 3450 bar’a kadar çıkan sıcaklık hacim değerleri gözönüne alınmıştır. Bu verilerin sıcaklık sınırları ise karakteristik grup katkılarının eldesinde kullanılan sıcaklık sınırları ile uygun sınırlar içerisinde. Aynı gözlemi %40 C_6 -%60 C_{16} karışımında azami %0.75 ile hacim de sapma arz etmektedir. Burada hacimdeki hata C_6 - C_{12} ile mukayese edildiğinde düştüğü görülmektedir. Bu düşme C_6 yüzdesinin %40’lara düşmesi ve C_{12} yerine C_{16} alması ile izah edilebilir.

%50 C_{10} -%50 C_{16} karışımında 348-373°K sıcaklıkları sınırlarında 4228 bar basıncına kadar hacimdeki azami sapma miktarı %0.55 gibi oldukça iyi bir sonuç elde edilmiştir. Bu da kullandığımız grup katkı parametrelerinin verilen parafin sınırları içinde hatta dışında geçerliliğini kuvvetlendirmektedir.

%20 C_{14} -%20 C_{16} -%60 C_{10} üçlü karışımında ise hacimdeki azami ve ortalama hata miktarı %0.70 ve %0.42 bulunmuştur. Bu da saf durumdaki parafinlerle mukayese edildiğinde oldukça iyi bir sonuç olduğu gözlemlenmektedir..

4.6 Kaynaklar

- [1] W.G. Cutler, R.H. McMickle, W. Webb ve R. W. Schiessler, *J. Chem. Phy.*, **29**, 727 (1958).
- [2] R. W. Schiessler (1947-1955), J. A. Dixon (1955), W. Webb, *American Petroleum Institute Research Project* **42**, 1940-1955.
- [3] I. Prigogine, N. Trappeniers ve V. Mathot, *Disc. Faraday Sci.*, **15**, 93 (1953)
- [4] R. Simha ve S. T. Hadden, *J. Chem. Phys.*, **25**, 702, (1956); S. T. Hadden ve R. Simha, *aynı .*, **36**, 1104 (1962); *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 444 (1962).
- [5] R. Simha ve U. Yahsi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2443 (1995); U. Yahsi, PhD Thesis, Case Western University, Dept. of Physics (1994).
- [6] Muhammed Kantı, PhD Thesis, L'Universite de Pau Et Des Pays L'Adour, Chimie Physique, 1988.
- [7] J. H. Dymond, K. J. Young, ve J. D. Isdale, *J. Chem. Thermodynamics* **14**, 51 (1982).
- [8] Honggang Zhou, Bernard Lagourette, Jacques Allies ve Pierre Xans, *Fluid Phase Equilibria*, **47**, 153 (1989); **59**, 309 (1990).
- [9] R. Simha ve T. Somcynsky, *Macromolecules*, **2**, 342 (1969).
- [10] R. Simha, *Macromolecules*, **10**, 1025 (1977).

BÖLÜM 5

Sonuçlar

SS teorisi PVT verilerini tatmin etmede oldukça iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir.[1,2] Bu teori bize ortalama karakteristik parametrelerini vermektedir. Bu parametreler ise grup katkıları içerdiği düşüncesiyle Yahsi[1] grup katkıları için polinom denklemlerini geliştirmiştir. Buradan molekül bileşenlerinin karakteristik grup katkılarını elde etmiştir. Bu tez çalışmasın da ise bu elde edilen grup katkı parametrelerini kullanarak karışımın PVT özelliklerini tahmin etmek istedik. Yahsi tezinde saf parafinlerle yaptığı gibi karışımlar içinde benzer şekilde kimyasal karışımın grup katkıları için polinom denklemlerini geliştirdik. Buradan verilen bir karışımın belirli bir basınç ve sıcaklıkta hacmini karışımların SS teorisini kullanarak beklenen hata miktarları ile tahmin ettik. Buradan normal parafinlerden elde edilen CH_2 ve CH_3 grup parametre katkıları fiziksel olduğu gibi kimyasal karışımlar için de oldukça çok iyi çalıştığı bulunmuştur.

5.1 *n*-Parafinlerin üzerinde yapılabilecek çalışmalar:

Son zamanlarda polimerik ve hidrokarbon sıvılar için bazı yazarlar[3] tarafından daha uygun ve doğru hal denkleminin modife edilmesi ve geliştirilmesi için çalışmalar yapılmaktadır. Grup katkıları ile olan bu çalışmalarda etkileşim enerji dağılımında belirli bir birime tercih gerektirmektedir. Yani bir dış birim olan CH_3 , CH_2 ye göre daha enerjetik olmakda ve bundan dolayı dağılımlarını gözönüne aldığımızda bu durumu gözönüne alınması gerekmektedir. Fakat biz çalışmalarımızda hangi birim olursa olsun hep rasgele dağılımı gözönüne aldık. Rastgele olmayan dağılım olarak bu çalışma genelleştirilebilir.

Diğer bir problem ise SS teorisinden elde edilen boşluk fraksiyonu ile vizkosite arasında ilişkinin kurulmasıdır. Bu konuda Utracki [4] *n*-parafinler ve karışımları, ve bazı polimer sıvılar için bir boşluk fraksiyonu-vizkosite bağıntısı geliştirmiştir. Yahsi[5] ise bu modeli kullanarak dallanmış hidrokarbon yapılar için bütün izotermeler için tek bir eğri ile gösterilemediğini göstermiş ve sonra teorik bir model geliştirmiştir[6]. Bu modelde SS denge teorisiyle Eyring Significant Structure Transport teorisi arasında köprü kurarak bir model geliştirmiştir. Hem lineer hemde dallanmış yapılar için çok güzel sonuçlar elde etmiştir. Bu model hem buradaki karışımlara hemde diğer polimer sıvılar için genelleştirilmesi ve test edilmesi açısından önemlidir.

Ayrıca son zamanlarda poliolefin ve bazı polimer karışımların çözünübilirliği üzerine çalışılmaktadır ve kohesiv enerji ile bağıntısı incelenmektedir.[7] SS teorisinden kohesiv enerji hesap edilerekten çözünübilirlik arasında ilişki kurulabilir.

5.2 Kaynaklar

- [1] R. Simha ve U. Yahsi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 2443 (1995); U. Yahsi, *PhD Thesis*, Case Western Reserve University, Dept. of Physics, 1994.
- [2] R. Simha ve T. Somcynsky, *Macromolecules*, **2**, 342 (1969), R. Simha, *aynı*, **10**, 1025 (1977) ve R. K. Jain ve R. Simha, *aynı*, **13**, 1501 (1980).
- [3] E. Nies ve H. Xie, *Macromolecules*, **26**, 1683 (1993).
- [4] L. A. Utraki, *The Canadian Journal of Chem. Eng.*, **61**, 753 (1983).
- [5] U. Yahsi, *Polymer Eng. and Sci.*, **38**, 464 (1998)
- [6] U. Yahsi, *J. Polymer Sc. A: Polymer Phys.*, (1999) (basımında)
- [7] R. Krishnamoorti, W. W. Graessley, G. T. Dee, D. J. Walsh, L. J. Fetters ve D. J. Lohse, *Macromolecules*, **29**, 367 (1996); J. K. Maranas, M. Mondello, G. S. Grest, S. K. Kumar, P. G. Debenedetti ve W. W. Graessley, *Macromolecules*, **31**, 6991 (1998).

Ek A



Ek A1 . C10 ve C14 Parafinlerinin verilen bir molar kesri karışımı için grup katkı parametrelerinden karakteristik parametrelerinin hesabı

R=83.14471; Gas sabiti
z=12; Kordinasyon sayısı

Grup katkı parametreleri:

(Bu katkı parametreleri bundan sonraki Eklerden konulmamıştır. Bütün Ekler için ortak parametrelerdir.)

v11=16.480; v12=17.908; v22=23.589;
e11=136.16; e12=218.61; e22=234.36;

X11=e11*v11^2; X12=e12*v12^2; X22=e22*v22^2;
Y11=e11*v11^4; Y12=e12*v12^4; Y22=e22*v22^4;

Karışımın molar kesrini belirten kesirler :

x1 =
{0, .15, .25, .35, .50, .60, .75, .90, 1.}; x1, C10' un molar kesrini belirtmektedir.
n1 = 10; C10' nun segment sayısı
n2 = 14; C14' ün segment sayısı

Karışımın ortalama segment, serbestlik derceleri, kütle ve temas sayıları hesabı:

n=x1*n1+(1-x1)*n2
c=.07 (n-2)+2*0.5815
m=(12.01 n+(2n+2)1.008)
qa=(n-2) (z-2); qb=2 (z-1); q=qa+qb;
{14, 13.4, 13., 12.6, 12., 11.6, 11., 10.4, 10.}
{2.003, 1.961, 1.933, 1.905, 1.863, 1.835, 1.793, 1.751, 1.723}
{198.38, 189.964, 184.354, 178.744, 170.328, 164.718, 156.302, 147.886, 142.276}

X = <ε*> <v*> ^2 ve Y = <ε*> <v*> ^4'ün hesabı:

$$X = \frac{qa^2 X11 + qb^2 X22 + 2 qa qb X12}{q^2}$$

$$Y = \frac{qa^2 Y11 + qb^2 Y22 + 2 qa qb Y12}{q^2}$$

Karakteristik v^* (v_s) ve ϵ^* (ϵ_s)'ın eldesi :

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{X}}$$

$$\epsilon_s = \frac{X}{v_s^2}$$

{17.5792, 17.634, 17.6734, 17.7155, 17.7841, 17.8338,
17.9154, 18.0067, 18.0736}

{154.992, 155.676, 156.161, 156.673, 157.494, 158.081,
159.03, 160.071, 160.824}

V^* , T^* ve P^* Karakteristik Parametrelerin hesabı :

$$V_s = \frac{v_s n}{m}$$

$$T_s = \frac{q \epsilon_s}{c}$$

$$P_s = \frac{c T_s R}{m V_s}$$

{1.24059, 1.24389, 1.24627, 1.2488, 1.25293, 1.25592,
1.26083, 1.2663, 1.27032}

{10988., 10796.5, 10663.9, 10527.1, 10313.6, 10165.4,
9933.82, 9690.18, 9520.63}

{7435.44, 7449.73, 7459.64, 7469.89, 7485.94, 7497.12,
7514.69, 7533.32, 7546.4}

Ek A2. C6 ve C12 Parafinlerinin verilen bir molar kesri karışımı için grup katkı parametrelerinden karakteristik parametrelerinin hesabı

$n_1 = 6$; C6' nin segment sayısı

$n_2 = 12$; C12' nin segment sayısı

$x_1 = \{0.501\}$; x_1 , C6 ' nin molar kesrini belirtmektedir

Karışımın ortalama segment, serbestlik derecesi, kütle ve temas sayıları :

$$n = x_1 n_1 + (1 - x_1) n_2$$

$$c = .07 (n - 2) + 20.5815$$

$$m = 12.01 n + (2 n + 2) 1.008;$$

$$q_a = (n - 2) (z - 2); q_b = 2 (z - 1); q = q_a + q_b;$$

$X = \langle \epsilon^* \rangle \langle v^* \rangle^2$ ve $Y = \langle \epsilon^* \rangle \langle v^* \rangle^4$ ün hesabı :

$$X = \frac{q_a^2 X_{11} + q_b^2 X_{22} + 2 q_a q_b X_{12}}{q^2}$$

$$Y = \frac{q_a^2 Y_{11} + q_b^2 Y_{22} + 2 q_a q_b Y_{12}}{q^2}$$

{54389.6}

{1.8152 × 10⁷}

Karakteristik v * (v_s) ve ϵ * (ϵ_s)' in eldesi :

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{X}}$$

$$\epsilon_s = \frac{X}{v_s^2}$$

{18.2685}

{162.97}

V *, T * ve P * Karakteristik Parametrelerin hesabı :

$$V_s = \frac{v_s n}{m}$$

$$T_s = \frac{q \epsilon_s}{c}$$

$$P_s = \frac{c T_s R}{m V_s}$$

{1.28199}

{9066.71}

{7582.11}

Ek A3 . C10 ve C16 Parafinlerinin verilen bir molar kesri karışımı için grup katkı parametrelerinden karakteristik parametrelerinin hesabı

$n_1 = 10$; C10' nin segment sayısı

$n_2 = 16$; C16' nin segment sayısı

$x_1 = \{0.5\}$; x_1 , C10 ' un molar kesrini belirtmektedir

Karışımın ortalama segment, serbestlik derecesi, kütle ve temas sayıları :

$$\begin{aligned}
n &= x_1 + n_1 + (1 - x_1) + n_2 \\
c &= .07 (n - 2) + 2 + 0.5815 \\
m &= 12.01 n + (2 n + 2) 1.008; \\
q_a &= (n - 2) (z - 2); \quad q_b = 2 (z - 1); \quad q = q_a + q_b;
\end{aligned}$$

{13.}

{1.933}

X = <ε*> <v*> ^2 ve Y = <ε*> <v*> ^4' ün hesabı :

$$X = \frac{q_a^2 X_{11} + q_b^2 X_{22} + 2 q_a q_b X_{12}}{q^2}$$

$$Y = \frac{q_a^2 Y_{11} + q_b^2 Y_{22} + 2 q_a q_b Y_{12}}{q^2}$$

{48777.1}

{1.52356 × 10⁷}

Karakteristik v* (vs) ve ε* (es)' in eldesi :

$$\begin{aligned}
v_s &= \sqrt{\frac{Y}{X}} \\
e_s &= \frac{X}{v_s^2}
\end{aligned}$$

{17.6734}

{156.161}

V*, T* ve P* Karakteristik Parametrelerin hesabı :

$$V_s = \frac{v_s n}{m} \quad T_s = \frac{q e_s}{c} \quad P_s = \frac{c T_s R}{m V_s}$$

{1.24627}

{10663.9}

{7459.64}

Ek A4. C8 ve C12 Parafinlerinin verilen bir molar kesri karışımı için grup katkı parametrelerinden karakteristik parametrelerinin hesabı

$n_1 = 8$; C8' in segment sayısı
 $n_2 = 12$; C12' nin segment sayısı
 $x_1 = \{0.5\}$; x_1 , C8' un molar kesrini belirtmektedir

Karışımın ortalama segment, serbestlik derecesi, kütle ve temas sayıları :

$n = x_1 \cdot n_1 + (1 - x_1) \cdot n_2$
 $c = .07 (n - 2) + 2 \cdot 0.5815$
 $m = (12.01 \cdot n + (2n + 2) \cdot 1.008)$
 $q_a = (n - 2) (z - 2)$; $q_b = 2 (z - 1)$; $q = q_a + q_b$;

{10.}

{1.723}

{142.276}

X = < ϵ^* > < v^* > ^2 ve Y = < ϵ^* > < v^* > ^4' ün hesabı :

$$X = \frac{q_a^2 X_{11} + q_b^2 X_{22} + 2 q_a q_b X_{12}}{q^2}$$

$$Y = \frac{q_a^2 Y_{11} + q_b^2 Y_{22} + 2 q_a q_b Y_{12}}{q^2}$$

{52534.2}

{1.71606 $\times 10^7$ }

Karakteristik v^* (vs) ve ϵ^* (es)' in eldesi :

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{X}} \quad e_s = \frac{X}{v_s^2}$$

{18.0736}

{160.824}

V*, T* ve P* Karakteristik Parametrelerin hesabı :

$$V_s = \frac{v_s n}{m}$$

$$T_s = \frac{q e_s}{c}$$

$$P_s = \frac{c T_s R}{m V_s}$$

{1.27032}

{9520.63}

{7546.4}

Ek A5. C6 ve C16 Parafinlerinin verilen bir molar kesri karışımı için grup katkı parametrelerinden karakteristik parametrelerinin hesabı

$n_1 = 6$; C6' nın segment sayısı
 $n_2 = 16$; C16' nın segment sayısı
 $x_1 = \{0, .2, .4, .5, .6, .8, 1.\}$; x_1 , C6 ' un molar kesrini belirtmektedir

Karışımın ortalama segment, serbestlik derecesi, kütle ve temas sayıları :

$n = x_1 n_1 + (1 - x_1) n_2$
 $c = .07 (n - 2) + 20.5815$
 $m = 12.01 n + (2n + 2) 1.008$; $R = 83.14471$; $z = 12$;
 $q_a = (n - 2) (z - 2)$; $q_b = 2 (z - 1)$; $q = q_a + q_b$;
{16, 14., 12., 11., 10., 8., 6.}
{2.143, 2.003, 1.863, 1.793, 1.723, 1.583, 1.443}

$X = \langle \epsilon^* \rangle \langle v^* \rangle^2$ ve $Y = \langle \epsilon^* \rangle \langle v^* \rangle^4$ 'ün hesabı :

$$X = \frac{q_a^2 X_{11} + q_b^2 X_{22} + 2 q_a q_b X_{12}}{q^2}$$

$$Y = \frac{q_a^2 Y_{11} + q_b^2 Y_{22} + 2 q_a q_b Y_{12}}{q^2}$$

{46478.5, 47896.9, 49811., 51042.6, 52534.2, 56711.5, 63911.}

{ 1.41163×10^7 , 1.48015×10^7 , 1.57539×10^7 , 1.63828×10^7 , 1.71606×10^7 ,
 1.94278×10^7 , 2.3611×10^7 }

Karakteristik v^* (vs) ve ϵ^* (es)' in eldesi :

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{X}}$$

$$e_s = \frac{X}{v_s^2}$$

{17.4274, 17.5792, 17.7841, 17.9154, 18.0736, 18.5087, 19.2207}

{153.033, 154.992, 157.494, 159.03, 160.824, 165.546, 172.996}

V*, T* ve P* Karakteristik Parametrelerin hesabı :

$$V_s = \frac{v_s n}{m} \quad T_s = \frac{q_{es}}{c} \quad P_s = \frac{c T_s R}{m V_s}$$

{1.23145, 1.24059, 1.25293, 1.26083, 1.27032, 1.29631, 1.3383}

{11568.5, 10988., 10313.6, 9933.82, 9520.63, 8575.33, 7432.96}

{7392.32, 7435.44, 7485.94, 7514.69, 7546.4, 7622.54, 7732.89}

Ek A6. C14, C16 ve C10 Parafinlerinin verilen bir molar kesri karışımı için grup katkı parametrelerinden karakteristik parametrelerinin hesabı

{n1, n2, n3} = {10, 14, 16}; segment sayıları
{x1, x2, x3} = {0.6, 0.2, 0.2}; x1, C6 'un molar kesrini belirtmektedir

Karışımın ortalama segment, serbestlik derecesi, kütle ve temas sayıları :

$$n = x_1 n_1 + x_2 n_2 + x_3 n_3$$
$$c = .07 (n - 2) + 20.5815$$
$$m = 12.01 n + (2n + 2) 1.008$$
$$q_a = (n - 2) (z - 2); q_b = 2 (z - 1); q = q_a + q_b;$$

12.

1.863

170.328

X = <ε*> <v*> ^2 ve Y = <ε*> <v*> ^4'ün hesabı :

$$X = \frac{q_a^2 X_{11} + q_b^2 X_{22} + 2 q_a q_b X_{12}}{q^2}$$

$$Y = \frac{q_a^2 Y_{11} + q_b^2 Y_{22} + 2 q_a q_b Y_{12}}{q^2}$$

49811.

1.57539 × 10⁷.

Karakteristik v^* (v_s) ve ϵ^* (ϵ_s)'in eldesi :

$$v_s = \sqrt{\frac{Y}{X}}$$

$$\epsilon_s = \frac{X}{v_s^2}$$

17.7841

157.494

V^* , T^* ve P^* Karakteristik Parametrelerin hesabı :

$$V_s = \frac{v_s n}{m}$$

$$T_s = \frac{q \epsilon_s}{c}$$

$$P_s = \frac{c T_s R}{m V_s}$$

1.25293

10313.6

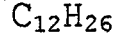
7485.94

Ek B



EK B1

Doğrusal Hidrokarbon



s= 12.
c= 1.86
V*=1.2513 gr/cm³
T*=10287 °K
P*=7465 bar

P(bar)=1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.84	310.96	3.0228	1.0851	1.3578	1.3587	-.07
14.73	333.16	3.2386	1.1095	1.3884	1.3900	-.12
16.42	352.56	3.4272	1.1324	1.4169	1.4180	-.07
18.15	372.06	3.6167	1.1568	1.4475	1.4478	-.02
19.61	388.16	3.7732	1.1782	1.4743	1.4745	-.01
21.45	408.16	3.9677	1.2065	1.5097	1.5103	-.04

% Hacımdaki Ortalama Hata :0.06
% Hacımdaki Standart Sapma:0.10

P(bar)= 344.60 $\tilde{p}=0.0462$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.19	310.96	3.0228	1.0555	1.3207	1.3160	.36
12.81	333.16	3.2386	1.0752	1.3454	1.3430	.18
14.26	352.56	3.4271	1.0934	1.3682	1.3632	.36
15.74	372.06	3.6168	1.1126	1.3922	1.3861	.44
16.97	388.16	3.7733	1.1291	1.4128	1.4072	.40
18.51	408.16	3.9677	1.1504	1.4395	1.4318	.53

% Hacımdaki Ortalama Hata :0.38
% Hacımdaki Standart Sapma:0.50

P(bar)= 689.10 $\tilde{p}=0.0923$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.90	310.96	3.0229	1.0323	1.2918	1.2858	.46
11.35	333.16	3.2386	1.0491	1.3127	1.3102	.19
12.65	352.56	3.4273	1.0644	1.3319	1.3273	.35
13.96	372.06	3.6167	1.0804	1.3519	1.3484	.26
15.04	388.16	3.7732	1.0940	1.3689	1.3675	.10
16.40	408.16	3.9677	1.1115	1.3908	1.3860	.34

% Hacımdaki Ortalama Hata :0.28
% Hacımdaki Standart Sapma:0.40

P(bar)=1033.60 $\tilde{p}=0.1385$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.87	310.96	3.0228	1.0135	1.2682	1.2619	.49
10.19	333.16	3.2386	1.0281	1.2865	1.2833	.25
11.37	352.56	3.4272	1.0414	1.3032	1.2995	.28
12.56	372.06	3.6168	1.0553	1.3204	1.3184	.15
13.55	388.16	3.7732	1.0670	1.3351	1.3361	-.08
14.78	408.16	3.9677	1.0819	1.3538	1.3525	.09

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.22

% Hacimdeki Standart Sapma:0.30

P(bar)=1378.20 $\tilde{p}=0.1846$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.01	310.96	3.0229	.9976	1.2483	1.2425	.47
9.24	333.16	3.2387	1.0107	1.2647	1.2617	.23
10.33	352.56	3.4272	1.0225	1.2795	1.2767	.22
11.43	372.06	3.6168	1.0347	1.2947	1.2933	.11
12.34	388.16	3.7732	1.0450	1.3076	1.3102	-.20
13.47	408.16	3.9677	1.0581	1.3240	1.3257	-.13

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.22

% Hacimdeki Standart Sapma:0.30

P(bar)=1722.80 $\tilde{p}=0.2308$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.45	333.16	3.2386	.9958	1.2461	1.2436	.20
9.45	352.56	3.4273	1.0064	1.2593	1.2573	.16
10.48	372.06	3.6167	1.0174	1.2731	1.2726	.04
11.32	388.16	3.7733	1.0266	1.2846	1.2883	-.29
12.38	408.16	3.9677	1.0383	1.2993	1.3032	-.30

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.20

% Hacimdeki Standart Sapma:0.30

P(bar)=2067.30 $\tilde{p}=0.2769$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.76	333.16	3.2387	.9828	1.2298	1.2280	.15
8.71	352.56	3.4272	.9925	1.2419	1.2403	.13
9.67	372.06	3.6168	1.0025	1.2544	1.2556	-.10
10.46	388.16	3.7733	1.0109	1.2649	1.2699	-.40
11.45	408.16	3.9677	1.0215	1.2782	1.2847	-.51

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.26

% Hacimdeki Standart Sapma:0.40

P(bar)=2411.80 $\tilde{p}=0.3231$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.17	333.16	3.2387	.9713	1.2154	1.2139	.13
8.06	352.56	3.4273	.9802	1.2265	1.2256	.08
8.97	372.06	3.6169	.9894	1.2380	1.2406	-.21
9.72	388.16	3.7732	.9971	1.2477	1.2539	-.50
10.65	408.16	3.9677	1.0068	1.2598	1.2685	-.69

%Hacimdeki Ortalama Hata :0.32

%Hacimdeki Standart Sapma:0.50

P(bar)=2756.40 $\tilde{p}=0.3692$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.50	352.56	3.4272	.9693	1.2129	1.2125	.03
8.36	372.06	3.6167	.9777	1.2235	1.2269	-.28
9.07	388.16	3.7733	.9849	1.2324	1.2397	-.59
9.96	408.16	3.9678	.9939	1.2436	1.2539	-.83

%Hacimdeki Ortalama Hata :0.43

%Hacimdeki Standart Sapma:0.70

P(bar)=3101.00 $\tilde{p}=0.4154$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.00	352.56	3.4273	.9595	1.2006	1.2006	.00
7.82	372.06	3.6168	.9673	1.2104	1.2142	-.32
8.50	388.16	3.7733	.9739	1.2187	1.2272	-.70
9.34	408.16	3.9677	.9823	1.2291	1.2404	-.92

%Hacimdeki Ortalama Hata :0.48

%Hacimdeki Standart Sapma:0.70

P(bar)=3445.50 $\tilde{p}=0.4616$

100*(1-y)	T(K)	Tsclx100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.56	352.56	3.4272	.9505	1.1893	1.1894	-.01
7.34	372.06	3.6169	.9578	1.1985	1.2027	-.35
7.99	388.16	3.7732	.9640	1.2063	1.2160	-.80
8.80	408.16	3.9678	.9718	1.2161	1.2283	-1.01

%Hacimdeki Ortalama Hata :0.54

%Hacimdeki Standart Sapma:0.80

Hacimdeki Genel Ortalama Hata:0.31

Hacimdeki Genel Standart Sapma:0.50

EK B2

:xn-C₁₀ + (1-x)n-C₁₄ karışımı

x=1
s= 10
c= 1.723
V*=1.2703gr/cm³
T*=9521 °K
P*=7546 bar

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.02	313.16	3.2891	1.1018	1.3996	1.4000	-.03
15.81	333.16	3.4992	1.1256	1.4299	1.4294	.04
17.64	353.16	3.7092	1.1512	1.4623	1.4609	.10

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.05
% Hacimdeki Standart Sapma:0.10

P(bar)= 200.00 $\tilde{p}=0.0265$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.92	313.16	3.2892	1.0821	1.3745	1.3691	.39
14.54	333.16	3.4992	1.1028	1.4009	1.3951	.41
16.20	353.16	3.7093	1.1249	1.4289	1.4217	.51

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.44
% Hacimdeki Standart Sapma:0.60

P(bar)= 400.00 $\tilde{p}=0.0530$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.98	313.16	3.2892	1.0652	1.3531	1.3464	.50
13.48	333.16	3.4992	1.0837	1.3767	1.3693	.53
15.02	353.16	3.7092	1.1033	1.4015	1.3922	.67

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.57
% Hacimdeki Standart Sapma:0.8

P(bar)= 600.00 $\tilde{p}=0.0795$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.17	313.16	3.2892	1.0507	1.3347	1.3284	.47
12.58	333.16	3.4991	1.0675	1.3560	1.3486	.54
14.01	353.16	3.7093	1.0851	1.3784	1.3686	.71

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.58

% Hacimdeki Standart Sapma:0.8

P(bar)= 800.00 $\tilde{p}=0.1060$

100*(1-y)	T(K)	TsclX00	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.46	313.16	3.2892	1.0379	1.3184	1.3135	.37
11.79	333.16	3.4992	1.0533	1.3380	1.3314	.50
13.14	353.16	3.7092	1.0694	1.3584	1.3490	.70

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.52

% Hacimdeki Standart Sapma:0.7

P(bar)=1000.00 $\tilde{p}=0.1325$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.84	313.16	3.2891	1.0265	1.3040	1.3011	.22
11.10	333.16	3.4992	1.0408	1.3221	1.3167	.41
12.38	353.16	3.7092	1.0556	1.3409	1.3323	.65

% Hacimdeki Ortalama Hata:0.43

% Hacimdeki Standart Sapma:0.6

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata :0.43

% Hacimdeki Genel Standart Sapma:0.65

EK B2

: $x_{C_{10}} + (1-x)_{C_{14}}$ Karışımı

$x=0.90$
 $s=10.4$
 $c=1.751$
 $V^*=1.2663 \text{ gr/cm}^3$
 $T^*=9690 \text{ }^\circ\text{K}$
 $P^*=7533 \text{ bar}$

$P(\text{bar})=1.00$ $\tilde{p}=0.0001$

$100*(1-y)$	$T(K)$	$T_{sclX100}$	V_{scl}	V_{th}	V_{exp}	%Error
13.77	313.16	3.2318	1.0982	1.3906	1.3935	-.21
15.53	333.16	3.4382	1.1216	1.4203	1.4235	-.23
17.34	353.16	3.6446	1.1466	1.4519	1.4556	-.25

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.23
 % Hacimdeki Standart Sapma:0.30

$P(\text{bar})= 200.00$ $\tilde{p}=0.0265$

$100*(1-y)$	$T(K)$	$T_{sclX100}$	V_{scl}	V_{th}	V_{exp}	%Error
12.69	313.16	3.2318	1.0788	1.3661	1.3639	.16
14.29	333.16	3.4381	1.0992	1.3919	1.3891	.20
15.93	353.16	3.6445	1.1208	1.4193	1.4140	.37

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.25
 % Hacimdeki Standart Sapma:0.40

$P(\text{bar})= 400.00$ $\tilde{p}=0.0531$

$100*(1-y)$	$T(K)$	$T_{sclX100}$	V_{scl}	V_{th}	V_{exp}	%Error
11.76	313.16	3.2318	1.0622	1.3451	1.3416	.26
13.25	333.16	3.4381	1.0805	1.3682	1.3633	.36
14.77	353.16	3.6446	1.0997	1.3925	1.3831	.67

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.43
 % Hacimdeki Standart Sapma :0.60

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
 DOKÜMANTASYON KURULU

P(bar)= 600.00 $\tilde{p}=0.0796$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.97	313.16	3.2319	1.0479	1.3270	1.3235	.27
12.36	333.16	3.4382	1.0645	1.3479	1.3428	.38
13.78	353.16	3.6446	1.0818	1.3699	1.3587	.82

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.49

% Hacimdeki Standart Sapma:0.70

P(bar)= 800.00 $\tilde{p}=0.1062$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.27	313.16	3.2318	1.0353	1.3110	1.3082	.22
11.58	333.16	3.4381	1.0505	1.3302	1.3256	.35
12.92	353.16	3.6445	1.0663	1.3503	1.3448	.41

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.33

% Hacimdeki Standart Sapma:0.40

P(bar)=1000.00 $\tilde{p}=0.1327$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.65	313.16	3.2318	1.0241	1.2968	1.2953	.12
10.90	333.16	3.4382	1.0381	1.3146	1.3110	.28
12.16	353.16	3.6445	1.0528	1.3331	1.3266	.49

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.29

% Hacimdeki Standart Sapma :0.40

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata :0.34

% Hacimdeki Genel Standart Sapma:0.52

EK B2

:xn-C₁₀ + (1-x)n-C₁₄ karışımı

x=0.75
s=11.0
c=1.793
V^{*}=1.2608 gr/cm³
T^{*}=9934 °K
P^{*}=7515 bar

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.45	313.16	3.1523	1.0936	1.3788	1.3837	-.36
15.19	333.16	3.3537	1.1164	1.4076	1.4124	-.34
16.97	353.16	3.5550	1.1408	1.4384	1.4443	-.41

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.37
% Hacimdeki Standart Sapma:0.50

P(bar)= 200.00 $\tilde{p}=0.0266$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.40	313.16	3.1524	1.0747	1.3550	1.3545	.04
13.98	333.16	3.3536	1.0946	1.3801	1.3799	.01
15.60	353.16	3.5551	1.1158	1.4068	1.4055	.09

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.05
% Hacimdeki Standart Sapma:0.10

P(bar)= 400.00 $\tilde{p}=0.0532$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.49	313.16	3.1524	1.0585	1.3345	1.3326	.14
12.96	333.16	3.3537	1.0763	1.3570	1.3550	.15
14.45	353.16	3.5550	1.0951	1.3807	1.3774	.24

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.17
% Hacimdeki Standart Sapma:0.20

P(bar)= 600.00 $\tilde{p}=0.0798$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.71	313.16	3.1524	1.0444	1.3168	1.3154	.10
12.08	333.16	3.3537	1.0606	1.3372	1.3349	.17
13.48	353.16	3.5550	1.0776	1.3586	1.3554	.24

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.17

% Hacimdeki Standart Sapma:0.20

P(bar)= 800.00 $\tilde{p}=0.1065$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.02	313.16	3.1524	1.0320	1.3012	1.3011	.01
11.32	333.16	3.3536	1.0469	1.3199	1.3180	.14
12.64	353.16	3.5551	1.0624	1.3395	1.3373	.17

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.11

% Hacimdeki Standart Sapma:0.20

P(bar)=1000.00 $\tilde{p}=0.1331$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.42	313.16	3.1524	1.0210	1.2873	1.2888	-.12
10.65	333.16	3.3537	1.0348	1.3046	1.3036	.08
11.90	353.16	3.5550	1.0491	1.3227	1.3221	.05

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.08

% Hacimdeki Standart Sapma:0.10

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata : 0.16

% Hacimdeki Genel Standart Sapma : 0.27

EK B2

:xn-C₁₀ + (1-x)n-C₁₄ karışımı

x=0.6
s=11.6
c=1.835
V*=1.2559 gr/cm³
T*=10165 °K
P*=7497 bar

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.11	313.16	3.0807	1.0888	1.3674	1.3738	-.47
14.82	333.16	3.2775	1.1110	1.3954	1.4023	-.50
16.56	353.16	3.4742	1.1348	1.4251	1.4323	-.50

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.49
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.70

P(bar)= 200.00 $\tilde{p}=0.0267$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.08	313.16	3.0808	1.0704	1.3443	1.3463	-.15
13.63	333.16	3.2775	1.0898	1.3687	1.3704	-.13
15.22	353.16	3.4743	1.1104	1.3946	1.3951	-.04

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.10
% Hacimdeki Standart Sapma: 0.20

P(bar)= 400.00 $\tilde{p}=0.0534$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.19	313.16	3.0808	1.0545	1.3244	1.3247	-.02
12.63	333.16	3.2774	1.0719	1.3462	1.3463	.00
14.11	353.16	3.4743	1.0903	1.3693	1.3682	.08

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.04
% Hacimdeki Standart Sapma: 0.10

P(bar)= 600.00 $\tilde{p}=0.0800$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.43	313.16	3.0809	1.0408	1.3071	1.3072	-.01
11.78	333.16	3.2774	1.0566	1.3270	1.3266	.03
13.15	353.16	3.4743	1.0732	1.3478	1.3470	.06

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.03

% Hacimdeki Standart Sapma:0.10

P(bar)= 800.00 $\tilde{p}=0.1067$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.76	313.16	3.0807	1.0286	1.2919	1.2923	-.04
11.03	333.16	3.2775	1.0432	1.3101	1.3103	-.01
12.33	353.16	3.4743	1.0583	1.3292	1.3296	-.03

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.03

% Hacimdeki Standart Sapma:0.00

P(bar)=1000.00 $\tilde{p}=0.1334$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.16	313.16	3.0807	1.0178	1.2783	1.2796	-.10
10.37	333.16	3.2775	1.0313	1.2952	1.2963	-.09
11.60	353.16	3.4743	1.0453	1.3128	1.3149	-.16

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.12

% Hacimdeki Standart Sapma:0.20

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata : 0.13

% Hacimdeki Genel Standart Sapma: 0.30

EK B2

:xn-C₁₀ + (1-x)n-C₁₄ karışımı

x=0.5
s=12.0
c=1.863
V*=1.2529 gr/cm³
T*=10314 °K
P*=7486 bar

P(bar)=1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.98	313.16	3.0362	1.0868	1.3616	1.3678	-.45
14.68	333.16	3.2301	1.1088	1.3892	1.3961	-.49
16.41	353.16	3.4241	1.1323	1.4186	1.4251	-.46

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.47
% Hacimdeki Standart Sapma:0.60

P(bar)= 200.00 $\tilde{p}=0.0267$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.96	313.16	3.0363	1.0686	1.3388	1.3408	-.15
13.50	333.16	3.2301	1.0878	1.3629	1.3656	-.20
15.08	353.16	3.4240	1.1082	1.3885	1.3902	-.13

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.16
% Hacimdeki Standart Sapma:0.20

P(bar)= 400.00 $\tilde{p}=0.0534$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.08	313.16	3.0363	1.0528	1.3191	1.3200	-.07
12.51	333.16	3.2302	1.0701	1.3407	1.3408	-.01
13.97	353.16	3.4241	1.0882	1.3634	1.3626	.06

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.05
% Hacimdeki Standart Sapma:0.10

P(bar)= 600.00 $\tilde{p}=0.0801$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.32	313.16	3.0364	1.0392	1.3020	1.3033	-.10
11.66	333.16	3.2301	1.0548	1.3216	1.3201	.11
13.03	353.16	3.4240	1.0713	1.3422	1.3397	.18

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.13

% Hacimdeki Standart Sapma :0.23

P(bar)= 800.00 $\tilde{p}=0.1069$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.65	313.16	3.0363	1.0271	1.2869	1.2891	-.17
10.92	333.16	3.2301	1.0415	1.3049	1.3023	.19
12.21	353.16	3.4240	1.0566	1.3238	1.3203	.27

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.21

% Hacimdeki Standart Sapma :0.27

P(bar)=1000.00 $\tilde{p}=0.1336$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.06	313.16	3.0363	1.0164	1.2734	1.2769	.27
10.27	333.16	3.2302	1.0297	1.2901	1.2867	.26
11.49	353.16	3.4240	1.0436	1.3075	1.3033	.32

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.28

% Hacimdeki Standart Sapma :0.36

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata :0.22

% Hacimdeki Genel Standart Sapma:0.29

EK B2

:xn-C₁₀ + (1-x)n-C₁₄ karışımı

x=0.35
s=12.6
c=1.905
V*=1.2488 gr/cm³
T*=10527 °K
P*=7470 bar

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.68	313.16	2.9747	1.0827	1.3521	1.3594	-.55
14.35	333.16	3.1647	1.1042	1.3789	1.3868	-.57
16.06	353.16	3.3548	1.1271	1.4075	1.4130	-.39

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.50
% Hacimdeki Standart Sapma :0.70

P(bar)= 200.00 $\tilde{p}=0.0268$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.68	313.16	2.9748	1.0648	1.3298	1.3330	-.24
13.20	333.16	3.1647	1.0836	1.3532	1.3572	-.29
14.76	353.16	3.3547	1.1036	1.3782	1.3791	-.07

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.20
% Hacimdeki Standart Sapma:0.30

P(bar)= 400.00 $\tilde{p}=0.0535$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.82	313.16	2.9748	1.0494	1.3105	1.3123	-.14
12.23	333.16	3.1648	1.0663	1.3316	1.3333	-.13
13.67	353.16	3.3548	1.0841	1.3538	1.3521	.13

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.13
% Hacimdeki Standart Sapma:0.20

P(bar)= 600.00 $\tilde{p}=0.0803$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.07	313.16	2.9749	1.0360	1.2938	1.2957	-.15
11.40	333.16	3.1648	1.0514	1.3130	1.3148	-.14
12.75	353.16	3.3548	1.0675	1.3331	1.3333	-.02

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.10

% Hacimdeki Standart Sapma:0.20

P(bar)= 800.00 $\tilde{p}=0.1071$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.42	313.16	2.9749	1.0242	1.2790	1.2816	-.20
10.67	333.16	3.1648	1.0383	1.2966	1.2980	-.11
11.94	353.16	3.3548	1.0530	1.3150	1.3163	-.10

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.13

% Hacimdeki Standart Sapma:0.20

P(bar)=1000.00 $\tilde{p}=0.1339$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.84	313.16	2.9748	1.0136	1.2658	1.2694	-.28
10.03	333.16	3.1648	1.0267	1.2821	1.2824	-.02
11.24	353.16	3.3547	1.0403	1.2991	1.3028	-.28

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.19

% Hacimdeki Standart Sapma:0.30

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata :0.21

% Hacimdeki Genel Standart Sapma:0.35

EK B2

:xn-C₁₀ + (1-x)n-C₁₄ karışımı

x=0.25
s= 13.0
c= 1.933
V*=1.2463 gr/cm³
T*=10664 °K
P*=7460 bar

P(bar)=1.00		$\tilde{p}=0.0001$				
100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.58	313.16	2.9365	1.0811	1.3473	1.3523	-.37
14.24	333.16	3.1241	1.1024	1.3739	1.3793	-.39
15.94	353.16	3.3116	1.1251	1.4022	1.4079	-.40

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.39
% Hacimdeki Standart Sapma:0.50

P(bar)= 200.00		$\tilde{p}=0.0268$				
100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.59	313.16	2.9366	1.0634	1.3253	1.3268	-.12
13.10	333.16	3.1241	1.0820	1.3485	1.3501	-.12
14.65	353.16	3.3116	1.1018	1.3732	1.3740	-.06

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.10
% Hacimdeki Standart Sapma:0.10

P(bar)= 400.00		$\tilde{p}=0.0536$				
100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.73	313.16	2.9366	1.0480	1.3062	1.3063	-.01
12.13	333.16	3.1241	1.0648	1.3270	1.3277	-.05
13.57	353.16	3.3117	1.0824	1.3490	1.3488	.02

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.03
% Hacimdeki Standart Sapma:0.00

P(bar)= 600.00 $\tilde{p}=0.0804$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.99	313.16	2.9367	1.0347	1.2896	1.2892	.03
11.30	333.16	3.1241	1.0499	1.3085	1.3092	-.05
12.65	353.16	3.3117	1.0659	1.3285	1.3286	-.01

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.03

% Hacimdeki Standart Sapma:0.00

P(bar)= 800.00 $\tilde{p}=0.1072$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.34	313.16	2.9366	1.0229	1.2749	1.2771	-.18
10.58	333.16	3.1241	1.0369	1.2923	1.2940	-.13
11.85	353.16	3.3117	1.0516	1.3106	1.3118	-.09

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.13

% Hacimdeki Standart Sapma:0.20

P(bar)=1000.00 $\tilde{p}=0.1340$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.76	313.16	2.9366	1.0124	1.2618	1.2658	-.32
9.94	333.16	3.1241	1.0254	1.2779	1.2807	-.22
11.14	353.16	3.3117	1.0389	1.2948	1.2975	-.21

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.25

% Hacimdeki Standart Sapma:0.30

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata:0.15

% Hacimdeki Genel Standart Sapma:0.27

EK B2

:xn-C₁₀ + (1-x)n-C₁₄ karışımı

x=0.15
s= 13.4
c= 1.961
V*=1.2439 gr/cm³
T*=10796 °K
P*=7450 bar

P(bar)=1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.42	313.16	2.9004	1.0789	1.3420	1.3464	-.33
14.07	333.16	3.0856	1.0999	1.3682	1.3727	-.33
15.75	353.16	3.2709	1.1223	1.3961	1.4010	-.35

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.34
% Hacimdeki Standart Sapma:0.50

P(bar)= 200.00 $\tilde{p}=0.0268$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.44	313.16	2.9004	1.0614	1.3202	1.3205	-.02
12.94	333.16	3.0856	1.0798	1.3431	1.3435	-.03
14.48	353.16	3.2708	1.0994	1.3675	1.3674	.00

% Hacimdeki Ortalama Hata:0.02
% Hacimdeki Standart Sapma:0.0

P(bar)= 400.00 $\tilde{p}=0.0537$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.59	313.16	2.9004	1.0462	1.3014	1.3012	.01
11.98	333.16	3.0856	1.0628	1.3220	1.3217	.02
13.41	353.16	3.2709	1.0802	1.3437	1.3425	.09

% Hacimdeki Ortalama Hata:0.04
% Hacimdeki Standart Sapma:0.1

P(bar)= 600.00 $\tilde{p}=0.0805$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.86	313.16	2.9005	1.0330	1.2850	1.2860	-.08
11.16	333.16	3.0856	1.0481	1.3037	1.3041	-.03
12.50	353.16	3.2708	1.0639	1.3234	1.3228	.05

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.05

% Hacimdeki Standart Sapma:0.1

P(bar)= 800.00 $\tilde{p}=0.1074$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.21	313.16	2.9005	1.0213	1.2704	1.2734	-.23
10.45	333.16	3.0856	1.0352	1.2877	1.2895	-.14
11.71	353.16	3.2709	1.0497	1.3057	1.3065	-.06

% Hacimdeki Ortalama Hata:0.15

% Hacimdeki Standart Sapma:0.2

P(bar)=1000.00 $\tilde{p}=0.1342$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.64	313.16	2.9004	1.0109	1.2574	1.2626	-.41
9.81	333.16	3.0857	1.0237	1.2734	1.2770	-.28
11.01	353.16	3.2709	1.0371	1.2901	1.2925	-.19

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.29

% Hacimdeki Standart Sapma:0.4

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata:0.15

% Hacimdeki Genel Standart Sapma:0.26

EK B2

:xC₁₀ + (1-x)C₁₄ Karışımı

x=0.0
s= 14.0
c= 2.003
V*=1.2406 gr/cm³
T*=10988 °K
P*=7435 bar

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.23	313.16	2.8500	1.0762	1.3351	1.3365	-.11
13.86	333.16	3.0320	1.0969	1.3608	1.3624	-.12
15.53	353.16	3.2140	1.1190	1.3882	1.3897	-.11

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.11
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.15

P(bar)= 200.00 $\tilde{p}=0.0269$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.27	313.16	2.8501	1.0589	1.3137	1.3125	.09
12.75	333.16	3.0320	1.0771	1.3362	1.3353	.07
14.27	353.16	3.2140	1.0963	1.3601	1.3583	.13

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.10
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.13

P(bar)= 400.00 $\tilde{p}=0.0538$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.43	313.16	2.8501	1.0439	1.2951	1.2937	.11
11.81	333.16	3.0319	1.0602	1.3153	1.3135	.14
13.22	353.16	3.2140	1.0775	1.3367	1.3340	.20

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.15
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.20

P(bar)= 600.00 $\tilde{p}=0.0807$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.70	313.16	2.8500	1.0309	1.2789	1.2781	.06
10.99	333.16	3.0320	1.0457	1.2973	1.2957	.13
12.32	353.16	3.2140	1.0613	1.3167	1.3142	.19

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.13

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.18

P(bar)= 800.00 $\tilde{p}=0.1076$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.06	313.16	2.8500	1.0193	1.2646	1.2650	-.04
10.29	333.16	3.0320	1.0330	1.2815	1.2804	.09
11.53	353.16	3.2140	1.0473	1.2993	1.2975	.13

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.09

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.12

P(bar)=1000.00 $\tilde{p}=0.1345$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.50	313.16	2.8500	1.0090	1.2517	1.2536	-.15
9.66	333.16	3.0320	1.0217	1.2675	1.2669	.04
10.84	353.16	3.2140	1.0349	1.2839	1.2830	.06

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.08

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.12

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata : 0.11

% Hacimdeki Genel Standart Sapma : 0.15

EK B3

:xn-C₆ + (1-x)n-C₁₂ karışımı

x=0.5

s= 9

c= 1.653

V*(gr/cm³)=1.282 gr/cm³

T*(K)=9070.32°K

P*=7582 bar

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.33	298.31	3.2888	1.0939	1.4024	1.4011	.09

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.09

% Hacimdeki Standart Sapma:0.12

P(bar)= 369.00 $\tilde{p}=0.0487$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.52	298.31	3.2888	1.0615	1.3608	1.3532	.56

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.56

% Hacimdeki Standart Sapma:0.76

P(bar)= 783.00 $\tilde{p}=0.1033$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.02	298.31	3.2889	1.0342	1.3258	1.3146	.85

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.85

% Hacimdeki Standart Sapma:1.12

P(bar)=1272.00 $\tilde{p}=0.1678$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.65	298.31	3.2888	1.0091	1.2936	1.2804	1.02

% Hacimdeki Ortalama Hata :1.02

% Hacimdeki Standart Sapma:1.32

$P(\text{bar})=1952.00$ $\tilde{p}=0.2575$

$100*(1-y)$	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.23	298.31	3.2888	.9822	1.2591	1.2444	1.17

% Hacimdeki Ortalama Hata :1.17

% Hacimdeki Standart Sapma:1.47

$P(\text{bar})=2650.00$ $\tilde{p}=0.3495$

$100*(1-y)$	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.15	298.31	3.2889	.9606	1.2314	1.2151	1.33

% Hacimdeki Ortalama Hata :1.33

% Hacimdeki Standart Sapma:1.64

$P(\text{bar})= 435.00$ $\tilde{p}=0.0574$

$100*(1-y)$	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
15.09	348.13	3.8381	1.1043	1.4157	1.4057	.71

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.71

% Hacimdeki Standart Sapma:1.01

$P(\text{bar})= 830.00$ $\tilde{p}=0.1095$

$100*(1-y)$	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.27	348.13	3.8381	1.0713	1.3734	1.3611	.89

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.89

% Hacimdeki Standart Sapma:1.23

$P(\text{bar})=1087.00$ $\tilde{p}=0.1434$

$100*(1-y)$	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.31	348.13	3.8381	1.0539	1.3511	1.3371	1.04

% Hacimdeki Ortalama Hata :1.04

% Hacimdeki Standart Sapma:1.41

P(bar)=1502.00 $\tilde{p}=0.1981$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.03	348.13	3.8382	1.0306	1.3212	1.3077	1.02

% Hacimdeki Ortalama Hata :1.02

% Hacimdeki Standart Sapma:1.35

P(bar)=1990.00 $\tilde{p}=0.2625$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.82	348.13	3.8381	1.0083	1.2927	1.2799	.99

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.99

% Hacimdeki Standart Sapma:1.28

P(bar)=2656.00 $\tilde{p}=0.3503$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.53	348.13	3.8381	.9839	1.2614	1.2488	1.00

% Hacimdeki Ortalama Hata :1.00

% Hacimdeki Standart Sapma:1.26

P(bar)=4360.00 $\tilde{p}=0.5750$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.31	348.13	3.8380	.9395	1.2044	1.1860	1.53

% Hacimdeki Ortalama Hata :1.53

% Hacimdeki Standart Sapma:1.85

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata :0.940

% Hacimdeki Genel Standart Sapma:1.210

EK B4

:xn-C₈ + (1-x)n-C₁₂ karışımı

x=0.5
s=10
c= 1.723
V*=1.2703 gr/cm³
T*=9521 °K
P*=7546 bar

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.70	298.15	3.1317	1.0848	1.3780	1.3776	.03

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.03
% Hacimdeki Standart Sapma:0.04

P(bar)= 573.00 $\tilde{p}=0.0759$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.19	298.15	3.1316	1.0400	1.3211	1.3116	.72

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.72
% Hacimdeki Standart Sapma:0.95

P(bar)=1042.00 $\tilde{p}=0.1381$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.77	298.19	3.1321	1.0139	1.2880	1.2762	.92

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.92
% Hacimdeki Standart Sapma:1.18

P(bar)=1553.00 $\tilde{p}=0.2058$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.57	298.19	3.1320	.9915	1.2596	1.2477	.95

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.95
% Hacimdeki Standart Sapma:1.19

P(bar)=1985.00 $\tilde{p}=0.2630$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.77	298.19	3.1321	.9760	1.2398	1.2258	1.13

% Hacimdeki Ortalama Hata :1.13

% Hacimdeki Standart Sapma:1.40

P(bar)=2650.00 $\tilde{p}=0.3512$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
5.78	298.19	3.1320	.9560	1.2145	1.2151	-.05

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.05

% Hacimdeki Standart Sapma:0.06

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.88	323.15	3.3941	1.1132	1.4142	1.4146	-.03

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.03

% Hacimdeki Standart Sapma:0.05

P(bar)= 178.00 $\tilde{p}=0.0236$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.82	323.15	3.3941	1.0941	1.3899	1.3837	.45

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.45

% Hacimdeki Standart Sapma:0.62

P(bar)=1005.00 $\tilde{p}=0.1332$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.44	323.15	3.3942	1.0332	1.3125	1.2994	1.00

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.00

% Hacimdeki Standart Sapma: 1.31

P(bar)=1491.00 $\tilde{p}=0.1976$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.12	323.15	3.3943	1.0089	1.2817	1.2674	1.11

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.11

% Hacimdeki Standart Sapma: 1.43

P(bar)=1997.00 $\tilde{p}=0.2646$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.04	323.15	3.3941	.9886	1.2558	1.2432	1.01

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.01
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.26

P(bar)=2556.00 $\tilde{p}=0.3387$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.08	323.15	3.3942	.9700	1.2323	1.2185	1.12

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.12
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.38

P(bar)=3130.00 $\tilde{p}=0.4148$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.28	323.15	3.3941	.9540	1.2119	1.1972	1.22

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.22
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.48

P(bar)=3557.00 $\tilde{p}=0.4714$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
5.79	323.15	3.3942	.9437	1.1988	1.1818	1.42

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.42
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.70

P(bar)=4081.00 $\tilde{p}=0.5408$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
5.26	323.15	3.3942	.9323	1.1843	1.1660	1.54

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.54
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.83

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
17.15	348.18	3.6570	1.1443	1.4537	1.4541	-.03

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.03

% Hacimdeki Standart Sapma:0.05

P(bar)= 201.00 $\tilde{p}=0.0266$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
15.76	348.18	3.6571	1.1189	1.4213	1.4126	.61

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.61

% Hacimdeki Standart Sapma:0.87

P(bar)= 584.00 $\tilde{p}=0.0774$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.72	348.18	3.6572	1.0819	1.3744	1.3615	.94

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.94

% Hacimdeki Standart Sapma:1.29

P(bar)=1036.00 $\tilde{p}=0.1373$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.93	348.18	3.6571	1.0496	1.3333	1.3200	1.00

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.00

% Hacimdeki Standart Sapma: 1.34

P(bar)=1505.00 $\tilde{p}=0.1994$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.51	348.18	3.6572	1.0238	1.3005	1.2875	1.00

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.00

% Hacimdeki Standart Sapma: 1.30

P(bar)=2006.00 $\tilde{p}=0.2658$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.32	348.18	3.6571	1.0017	1.2725	1.2591	1.05

% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.05

% Hacimdeki Standart Sapma: 1.33

P(bar)=2647.00 $\tilde{p}=0.3508$						
100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.11	348.18	3.6570	.9789	1.2435	1.2294	1.13
% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.13						
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.41						

P(bar)=3127.00 $\tilde{p}=0.4144$						
100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.38	348.18	3.6571	.9646	1.2253	1.2108	1.19
% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.19						
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.45						

P(bar)=3638.00 $\tilde{p}=0.4821$						
100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.73	348.18	3.6571	.9513	1.2085	1.1935	1.25
% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.25						
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.51						

P(bar)=4126.00 $\tilde{p}=0.5468$						
100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.19	348.18	3.6571	.9402	1.1943	1.1815	1.07
% Hacimdeki Ortalama Hata : 1.07						
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.28						

P(bar)= 801.00 $\tilde{p}=0.1061$						
100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.47	373.06	3.9183	1.0857	1.3792	1.3680	.81
% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.81						
% Hacimdeki Standart Sapma: 1.12						

$P(\bar{y})=1288.00$ $\tilde{p}=0.1707$

$100*(1-y)$	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.61	373.06	3.9185	1.0520	1.3364	1.3259	.78

% Hacimdeki Ortalama Hata : 0.78

% Hacimdeki Standart Sapma: 1.05

$P(\bar{y})=1932.00$ $\tilde{p}=0.2560$

$100*(1-y)$	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.79	373.06	3.9184	1.0187	1.2940	1.2850	.70

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.70

% Hacimdeki Standart Sapma:0.90

$P(\bar{y})=2594.00$ $\tilde{p}=0.3437$

$100*(1-y)$	T(K)	1xTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.37	373.06	3.9184	.9924	1.2606	1.2538	.55

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.55

% Hacimdeki Standart Sapma:0.69

$P(\bar{y})=3373.00$ $\tilde{p}=0.4470$

$100*(1-y)$	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.11	373.06	3.9184	.9681	1.2299	1.2223	.61

% Hacimdeki Ortalama Hata :0.61

% Hacimdeki Standart Sapma:0.75

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata:0.74

% Hacimdeki Genel Standart Sapma:1.07

EK B5

:xn-C₁₀ + (1-x)n-C₁₆ karışımı

x=0.5
s=13
c= 1.933
V*=1.2463 gr/cm³
T*=10664 °K
P*=74560 bar

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
15.48	348.10	3.2643	1.1190	1.3945	1.3947	-.01

% Hacimdeki ortalama hata : 0.01
% Hacimdeki Standart sapma: 0.02

P(bar)= 241.00 $\tilde{p}=0.0323$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.00	348.10	3.2642	1.0924	1.3614	1.3576	.28

% Hacimdeki ortalama hata : 0.28
% Hacimdeki Standart sapma: 0.38

P(bar)= 489.00 $\tilde{p}=0.0656$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.77	348.10	3.2643	1.0703	1.3338	1.3278	.45

% Hacimdeki ortalama hata :0.45
% Hacimdeki Standart sapma:0.60

P(bar)= 803.00 $\tilde{p}=0.1076$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.50	348.10	3.2643	1.0475	1.3054	1.2997	.44

% Hacimdeki ortalama hata :0.44
% Hacimdeki Standart sapma:0.57

P(bar)=1303.00 $\tilde{p}=0.1747$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.93	348.10	3.2643	1.0190	1.2700	1.2641	.47

% Hacimdeki ortalama hata :0.47

% Hacimdeki Standart sapma:0.59

P(bar)=2023.00 $\tilde{p}=0.2712$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.27	348.10	3.2644	.9881	1.2315	1.2258	.46

% Hacimdeki ortalama hata :0.46

% Hacimdeki Standart sapma:0.57

P(bar)=2708.00 $\tilde{p}=0.3630$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.09	348.10	3.2642	.9655	1.2032	1.1973	.49

% Hacimdeki ortalama hata :0.49

% Hacimdeki Standart sapma:0.59

P(bar)=3528.00 $\tilde{p}=0.4729$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.02	348.10	3.2642	.9438	1.1762	1.1696	.56

% Hacimdeki ortalama hata :0.56

% Hacimdeki Standart sapma:0.66

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
17.66	373.26	3.5002	1.1491	1.4321	1.4312	.06

% Hacimdeki ortalama hata :0.06

% Hacimdeki Standart sapma:0.09

P(bar)= 368.00 $\tilde{p}=0.0493$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
15.19	373.26	3.5002	1.1040	1.3759	1.3693	.48

% Hacimdeki ortalama hata :0.48

% Hacimdeki Standart sapma:0.66

P(bar)= 820.00 $\tilde{p}=0.1099$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.05	373.26	3.5002	1.0653	1.3277	1.3207	.53

% Hacimdeki ortalama hata :0.53

% Hacimdeki Standart sapma:0.70

P(bar)=1269.00 $\tilde{p}=0.1701$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.45	373.26	3.5003	1.0366	1.2919	1.2862	.45

% Hacimdeki ortalama hata :0.40

% Hacimdeki Standart sapma:0.58

P(bar)=1969.00 $\tilde{p}=0.2640$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.61	373.26	3.5002	1.0030	1.2500	1.2450	.40

% Hacimdeki ortalama hata :0.40

% Hacimdeki Standart sapma:0.50

P(bar)=2602.00 $\tilde{p}=0.3488$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.37	373.26	3.5002	.9797	1.2209	1.2157	.43

% Hacimdeki ortalama hata :0.43

% Hacimdeki Standart sapma:0.53

P(bar)=3366.00 $\tilde{p}=0.4512$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.22	373.26	3.5002	.9572	1.1929	1.1869	.50

% Hacimdeki ortalama hata :0.50

% Hacimdeki Standart sapma:0.59

$P(\text{bar})=4228.00$ $\tilde{p}=0.5668$

$100*(1-y)$	$T(K)$	$T_{sc1X100}$	V_{sc1}	V_{th}	V_{exp}	%Error
6.21	373.26	3.5002	.9367	1.1673	1.1609	.55

% Hacimdeki ortalama hata :0.55

% Hacimdeki Standart sapma:0.64

% Hacimdeki Genel ortalama hata :0.37

% Hacimdeki Genel Standart sapma:0.51



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM NERELU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

EK B6

: { $[x-C_{14} + x-C_{16}] + (1-2x)C_{10}$ } karışımı

$x = 0.20$
 $s = 12$
 $c = 1.863$
 $V^* = 1.25293 \text{ gr/cm}^3$
 $T^* = 10314 \text{ }^\circ\text{K}$
 $P^* = 7486 \text{ bar}$

$P(\text{bar}) = 1.00 \quad \tilde{p} = 0.0001$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.73	298.10	2.8904	1.0711	1.3420	1.3423	-.02

%Hacimdeki Standart Sapma: 0.03

$P(\text{bar}) = 17.00 \quad \tilde{p} = 0.0023$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.65	298.10	2.8904	1.0697	1.3402	1.3398	.03

%Hacimdeki Standart Sapma: 0.04

$P(\text{bar}) = 36.00 \quad \tilde{p} = 0.0048$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.55	298.10	2.8904	1.0680	1.3381	1.3380	.01

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.01

$P(\text{bar}) = 70.00 \quad \tilde{p} = 0.0094$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.38	298.10	2.8904	1.0650	1.3344	1.3330	.10

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.14

P(bar)= 102.00 $\tilde{p}=0.0136$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.23	298.10	2.8905	1.0623	1.3310	1.3301	.07

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.09

P(bar)= 136.00 $\tilde{p}=0.0182$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.08	298.10	2.8904	1.0595	1.3275	1.3256	.14

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.19

P(bar)= 280.00 $\tilde{p}=0.0374$

100*(1-y)	T(K)	1xTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.46	298.10	2.8904	1.0485	1.3137	1.3103	.26

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.34

P(bar)= 357.00 $\tilde{p}=0.0477$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.15	298.10	2.8904	1.0430	1.3068	1.3034	.26

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.34

P(bar)= 416.00 $\tilde{p}=0.0556$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.93	298.10	2.8904	1.0390	1.3018	1.2968	.39

%Hacimdeki Standart Sapma: 0.50

P(bar)= 479.00 $\tilde{p}=0.0640$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.71	298.10	2.8904	1.0350	1.2967	1.2927	.31

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.40

P(bar)= 558.00 $\tilde{p}=0.0745$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.43	298.10	2.8905	1.0301	1.2906	1.2849	.44

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.57

P(bar)= 625.00 $\tilde{p}=0.0835$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.22	298.10	2.8904	1.0261	1.2856	1.2802	.42

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.54

P(bar)= 697.00 $\tilde{p}=0.0931$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.99	298.10	2.8903	1.0220	1.2805	1.2744	.48

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.61

P(bar)= 762.00 $\tilde{p}=0.1018$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.80	298.10	2.8904	1.0185	1.2760	1.2702	.46

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.58

P(bar)= 831.00 $\tilde{p}=0.1110$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.60	298.10	2.8903	1.0148	1.2715	1.2644	.56

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.71

P(bar)= 966.00 $\tilde{p}=0.1290$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.23	298.10	2.8904	1.0081	1.2630	1.2558	.57

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.72

P(bar)=1039.00 $\tilde{p}=0.1388$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.04	298.10	2.8904	1.0046	1.2587	1.2523	.51

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.64

P(bar)=1090.00 $\tilde{p}=0.1456$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.92	298.10	2.8903	1.0022	1.2557	1.2486	.57

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.71

P(bar)=1170.00 $\tilde{p}=0.1563$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.73	298.10	2.8903	.9986	1.2512	1.2438	.59

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.74

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.38	318.10	3.0843	1.0919	1.3681	1.3689	-.06

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.08

P(bar)= 19.00 $\tilde{p}=0.0025$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.27	318.10	3.0842	1.0900	1.3657	1.3663	-.04

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.06

P(bar)= 99.00 $\tilde{p}=0.0132$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.83	318.10	3.0843	1.0821	1.3558	1.3543	.11

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.15

P(bar)= 140.00 $\tilde{p}=0.0187$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.61	318.10	3.0842	1.0783	1.3510	1.3497	.10

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.13

P(bar)= 213.00 $\tilde{p}=0.0285$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.26	318.10	3.0844	1.0719	1.3431	1.3407	.18

%Hacimdeki Standart Sapma : .24

P(bar)= 313.00 $\tilde{p}=0.0418$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.80	318.10	3.0843	1.0636	1.3326	1.3284	.32

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.42

P(bar)= 525.00 $\tilde{p}=0.0701$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.92	318.10	3.0843	1.0479	1.3130	1.3070	.45

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.60

P(bar)= 626.00 $\tilde{p}=0.0836$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.54	318.10	3.0843	1.0412	1.3045	1.2987	.45

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.58

P(bar)= 783.00 $\tilde{p}=0.1046$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.01	318.10	3.0844	1.0315	1.2924	1.2895	.23

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.29

P(bar)= 828.00 $\tilde{p}=0.1106$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.86	318.10	3.0843	1.0289	1.2892	1.2825	.52

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.67

P(bar)= 944.00 $\tilde{p}=0.1261$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.51	318.10	3.0843	1.0225	1.2811	1.2739	.56

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.72

P(bar)=1035.00 $\tilde{p}=0.1383$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.25	318.10	3.0842	1.0177	1.2751	1.2681	.55

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.70

P(bar)=1146.00 $\tilde{p}=0.1531$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.95	318.10	3.0843	1.0122	1.2682	1.2602	.63

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.80

P(bar)=1242.00 $\tilde{p}=0.1659$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.70	318.10	3.0843	1.0076	1.2625	1.2552	.58

%Hacimdeki Ortalama Hata : 0.58

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.73

P(bar)=1519.00 $\tilde{p}=0.2029$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.05	318.10	3.0844	.9955	1.2473	1.2392	.65

%Hacimdeki Standart Sapma : 0.81

P(bar)=1658.00 $\tilde{p}=0.2215$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.76	318.10	3.0843	.9900	1.2404	1.2318	.69

% Hacimdeki Standart Sapma: 0.86

P(bar)=1803.00 $\tilde{p}=0.2409$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.47	318.10	3.0844	.9845	1.2335	1.2259	.62

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.76

P(bar)=1925.00 $\tilde{p}=0.2571$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.24	318.10	3.0843	.9801	1.2280	1.2200	.65

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.80

P(bar)=2069.00 $\tilde{p}=0.2764$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.99	318.10	3.0843	.9752	1.2218	1.2145	.60

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.73

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
15.08	338.10	3.2782	1.1142	1.3960	1.3972	-.08

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.12

P(bar)= 18.00 $\tilde{p}=0.0024$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.97	338.10	3.2782	1.1122	1.3935	1.3935	.00

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.00

P(bar)= 32.00 $\tilde{p}=0.0043$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.88	338.10	3.2781	1.1105	1.3914	1.3912	.02

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.02

P(bar)= 69.00 $\tilde{p}=0.0092$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.64	338.10	3.2782	1.1063	1.3861	1.3848	.10

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.13

P(bar)= 204.00 $\tilde{p}=0.0273$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.85	338.10	3.2781	1.0921	1.3683	1.3646	.27

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.37

P(bar)= 313.00 $\tilde{p}=0.0418$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.27	338.10	3.2781	1.0818	1.3555	1.3514	.30

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.41

P(bar)= 417.00 $\tilde{p}=0.0557$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.79	338.10	3.2783	1.0730	1.3444	1.3396	.36

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.48

P(bar)= 504.00 $\tilde{p}=0.0673$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.40	338.10	3.2782	1.0660	1.3357	1.3293	.48

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.64

$$P(\text{bar}) = 624.00 \quad \tilde{p} = 0.0834$$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.90	338.10	3.2783	1.0571	1.3245	1.3179	.49

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.66

$$P(\text{bar}) = 727.00 \quad \tilde{p} = 0.0971$$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.50	338.10	3.2783	1.0500	1.3155	1.3082	.56

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.73

$$P(\text{bar}) = 939.00 \quad \tilde{p} = 0.1254$$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.76	338.10	3.2782	1.0366	1.2988	1.2913	.58

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.75

$$P(\text{bar}) = 1035.00 \quad \tilde{p} = 0.1383$$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.46	338.10	3.2782	1.0311	1.2919	1.2845	.57

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.74

$$P(\text{bar}) = 1146.00 \quad \tilde{p} = 0.1531$$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.12	338.10	3.2782	1.0250	1.2843	1.2770	.57

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.73

$$P(\text{bar}) = 1239.00 \quad \tilde{p} = 0.1655$$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.86	338.10	3.2781	1.0202	1.2783	1.2705	.61

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.78

P(bar)=1391.00 $\tilde{p}=0.1858$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.46	338.10	3.2783	1.0128	1.2690	1.2612	.61

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.78

P(bar)=1517.00 $\tilde{p}=0.2026$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.14	338.10	3.2783	1.0070	1.2617	1.2539	.62

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.78

P(bar)=1667.00 $\tilde{p}=0.2227$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.79	338.10	3.2781	1.0006	1.2536	1.2453	.66

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.83

P(bar)=1787.00 $\tilde{p}=0.2387$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.53	338.10	3.2783	.9957	1.2475	1.2398	.62

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.77

P(bar)=1945.00 $\tilde{p}=0.2598$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.21	338.10	3.2782	.9896	1.2398	1.2320	.63

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.78

P(bar)=2067.00 $\tilde{p}=0.2761$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.97	338.10	3.2782	.9851	1.2342	1.2264	.64

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.78

P(bar)=2296.00 $\tilde{p}=0.3067$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.56	338.10	3.2782	.9772	1.2243	1.2167	.62

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.76

P(bar)=2483.00 $\tilde{p}=0.3317$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.25	338.10	3.2781	.9712	1.2168	1.2098	.58

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.70

P(bar)=2698.00 $\tilde{p}=0.3604$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.92	338.10	3.2782	.9647	1.2087	1.2009	.64

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.78

P(bar)=2920.00 $\tilde{p}=0.3901$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.61	338.10	3.2782	.9584	1.2008	1.1937	.59

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.71

P(bar)=3021.00 $\tilde{p}=0.4036$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.47	338.10	3.2782	.9557	1.1974	1.1898	.63

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.76

P(bar)=3168.00 $\tilde{p}=0.4232$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.28	338.10	3.2781	.9518	1.1926	1.1854	.60

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.72

P(bar)=1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
16.82	358.10	3.4721	1.1380	1.4259	1.4267	-.06

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.08

P(bar)= 17.00 $\tilde{p}=0.0023$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
16.70	358.10	3.4721	1.1358	1.4231	1.4235	-.03

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.04

P(bar)= 41.00 $\tilde{p}=0.0055$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
16.53	358.10	3.4721	1.1326	1.4191	1.4188	.02

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.03

P(bar)= 69.00 $\tilde{p}=0.0092$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
16.32	358.10	3.4720	1.1289	1.4145	1.4134	.07

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.11

P(bar)= 204.00 $\tilde{p}=0.0273$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
15.43	358.10	3.4721	1.1127	1.3942	1.3904	.27

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.38

P(bar)= 323.00 $\tilde{p}=0.0431$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.73	358.10	3.4721	1.1001	1.3784	1.3729	.40

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.55

P(bar)= 416.00 $\tilde{p}=0.0556$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.24	358.10	3.4720	1.0911	1.3671	1.3607	.47

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.64

P(bar)= 524.00 $\tilde{p}=0.0700$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.70	358.10	3.4720	1.0815	1.3551	1.3479	.53

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.72

P(bar)= 633.00 $\tilde{p}=0.0846$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.22	358.10	3.4721	1.0728	1.3441	1.3365	.57

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.76

P(bar)= 730.00 $\tilde{p}=0.0975$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.81	358.10	3.4721	1.0654	1.3349	1.3264	.63

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.85

P(bar)= 835.00 $\tilde{p}=0.1115$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.39	358.10	3.4721	1.0579	1.3255	1.3172	.62

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.83

P(bar)=1035.00 $\tilde{p}=0.1383$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.67	358.10	3.4722	1.0449	1.3092	1.3009	.63

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.83

P(bar)=1144.00 $\tilde{p}=0.1528$						
100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.31	358.10	3.4722	1.0384	1.3011	1.2925	.66
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.86						
P(bar)=1249.00 $\tilde{p}=0.1668$						
100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.99	358.10	3.4722	1.0325	1.2937	1.2855	.63
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.82						
P(bar)=1387.00 $\tilde{p}=0.1853$						
100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.59	358.10	3.4721	1.0252	1.2845	1.2762	.65
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.83						
P(bar)=1523.00 $\tilde{p}=0.2034$						
100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.22	358.10	3.4722	1.0185	1.2761	1.2677	.66
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.84						
P(bar)=1666.00 $\tilde{p}=0.2226$						
100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.86	358.10	3.4722	1.0118	1.2678	1.2594	.66
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.84						
P(bar)=1795.00 $\tilde{p}=0.2398$						
100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.55	358.10	3.4722	1.0062	1.2607	1.2525	.65
% Hacimdeki Standart Sapma : 0.82						

P(bar)=2018.00 $\tilde{p}=0.2696$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.06	358.10	3.4722	.9971	1.2492	1.2413	.64

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.79

P(bar)=2207.00 $\tilde{p}=0.2948$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.68	358.10	3.4722	.9899	1.2403	1.2323	.64

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.80

P(bar)=2618.00 $\tilde{p}=0.3497$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.94	358.10	3.4720	.9759	1.2227	1.2158	.57

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.69

P(bar)=2831.00 $\tilde{p}=0.3782$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.60	358.10	3.4720	.9693	1.2145	1.2076	.57

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.69

P(bar)=2979.00 $\tilde{p}=0.3979$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.38	358.10	3.4722	.9650	1.2091	1.2006	.70

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.85

P(bar)=3229.00 $\tilde{p}=0.4313$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.03	358.10	3.4721	.9581	1.2004	1.1937	.56

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.67

P(bar)=3431.00 $\tilde{p}=0.4583$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.77	358.10	3.4720	.9528	1.1938	1.1872	.56

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.66

P(bar)=3591.00 $\tilde{p}=0.4797$

100*(1-y)	T(K)	100XTscl	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.58	358.10	3.4721	.9489	1.1889	1.1823	.55

% Hacimdeki Standart Sapma : 0.66

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata :0.497

% Hacimdeki Genel Standart Hata :0.630

EK B7

:xn-C₆ + (1 - x)n-C₁₆ karışımı

x=0.4
s=12
c= 1.863
V*=1.25293 gr/cm³
T*=10313.6 °K
P*=74851 bar

P(bar)=1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.72	298.16	2.8909	1.0710	1.3419	1.3416	.02

% Hacimdeki Standart Sapma:0.03

P(bar)= 43.00 $\tilde{p}=0.0057$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.51	298.16	2.8909	1.0672	1.3372	1.3353	.14

% Hacimdeki Standart Sapma:0.19

P(bar)= 90.00 $\tilde{p}=0.0120$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.28	298.16	2.8909	1.0632	1.3321	1.3287	.26

% Hacimdeki Standart Sapma:0.34

P(bar)= 157.00 $\tilde{p}=0.0210$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.99	298.16	2.8910	1.0579	1.3255	1.3287	-.24

% Hacimdeki Standart Sapma:0.32

P(bar)= 216.00 $\tilde{p}=0.0289$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.73	298.16	2.8910	1.0533	1.3197	1.3134	.48

% Hacimdeki Standart Sapma:0.63

P(bar)= 316.00 $\tilde{p}=0.0422$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.32	298.16	2.8910	1.0459	1.3105	1.3029	.58

% Hacimdeki Standart Sapma:0.76

P(bar)= 369.00 $\tilde{p}=0.0493$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.11	298.16	2.8910	1.0423	1.3059	1.2979	.61

% Hacimdeki Standart Sapma:0.80

P(bar)= 418.00 $\tilde{p}=0.0558$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.93	298.16	2.8910	1.0390	1.3017	1.2935	.63

% Hacimdeki Standart Sapma:0.82

P(bar)= 462.00 $\tilde{p}=0.0617$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.77	298.16	2.8910	1.0361	1.2982	1.2898	.64

% Hacimdeki Standart Sapma:0.84

P(bar)= 572.00 $\tilde{p}=0.0764$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.39	298.16	2.8910	1.0293	1.2896	1.2814	.64

% Hacimdeki Standart Sapma:0.82

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.80	323.16	3.1333	1.0974	1.3750	1.3759	-.07

% Hacimdeki Standart Sapma:0.09

P(bar)= 258.00 $\tilde{p}=0.0345$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
12.43	323.16	3.1334	1.0728	1.3442	1.3385	.42

% Hacimdeki Standart Sapma:0.57

P(bar)= 521.00 $\tilde{p}=0.0696$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.28	323.16	3.1334	1.0523	1.3185	1.3110	.57

% Hacimdeki Standart Sapma:0.75

P(bar)= 776.00 $\tilde{p}=0.1037$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.36	323.16	3.1334	1.0356	1.2976	1.2898	.60

% Hacimdeki Standart Sapma:0.78

P(bar)=1110.00 $\tilde{p}=0.1483$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.34	323.16	3.1334	1.0172	1.2745	1.2671	.58

% Hacimdeki Standart Sapma:0.74

P(bar)=1269.00 $\tilde{p}=0.1695$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.92	323.16	3.1334	1.0095	1.2648	1.2574	.58

% Hacimdeki Standart Sapma:0.74

P(bar)=1532.00 $\tilde{p}=0.2047$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.30	323.16	3.1333	.9978	1.2502	1.2424	.63

% Hacimdeki Standart Sapma:0.78

P(bar)=1784.00 $\tilde{p}=0.2383$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.77	323.16	3.1334	.9878	1.2377	1.2288	.72

% Hacimdeki Standart Sapma:0.89

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
15.96	348.30	3.3771	1.1262	1.4110	1.4142	-.23

% Hacimdeki Standart Sapma:0.32

P(bar)= 49.00 $\tilde{p}=0.0065$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
15.63	348.30	3.3770	1.1201	1.4034	1.4035	-.01

% Hacimdeki Standart Sapma:0.01

P(bar)= 87.00 $\tilde{p}=0.0116$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
15.38	348.30	3.3770	1.1155	1.3977	1.3966	.08

% Hacimdeki Standart Sapma:0.11

P(bar)= 498.00 $\tilde{p}=0.0665$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.15	348.30	3.3772	1.0753	1.3473	1.3398	.56

% Hacimdeki Standart Sapma:0.75

P(bar)=1020.00 $\tilde{p}=0.1363$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.12	348.30	3.3771	1.0390	1.3017	1.2923	.73

% Hacimdeki Standart Sapma:0.94

P=(bar)=1371.00 $\tilde{p}=0.1831$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
10.08	348.30	3.3771	1.0200	1.2780	1.2687	.72

% Hacimdeki Standart Sapma:0.93

P(bar)=1673.00 $\tilde{p}=0.2235$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.32	348.30	3.3772	1.0060	1.2604	1.2516	.70

% Hacimdeki Standart Sapma:0.88

P(bar)=2026.00 $\tilde{p}=0.2706$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.56	348.30	3.3772	.9917	1.2426	1.2340	.69

% Hacimdeki Standart Sapma:0.86

P(bar)=2499.00 $\tilde{p}=0.3338$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
7.69	348.30	3.3770	.9753	1.2219	1.2134	.70

% Hacimdeki Standart Sapma:0.85

P(bar)=2971.00 $\tilde{p}=0.3969$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.97	348.30	3.3770	.9612	1.2043	1.1952	.75

% Hacimdeki Standart Sapma:0.91

P(bar)= 1.00 $\tilde{p}=0.0001$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
18.18	373.20	3.6186	1.1573	1.4500	1.4514	-.10

% Hacimdeki Standart Sapma:0.14

P(bar)= 43.00 $\tilde{p}=0.0057$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
17.84	373.20	3.6186	1.1509	1.4420	1.4422	-.01

% Hacimdeki Standart Sapma:0.02

P(bar)= 96.00 $\tilde{p}=0.0128$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
17.41	373.20	3.6184	1.1431	1.4322	1.4314	.06

% Hacimdeki Standart Sapma:0.08

P(bar)= 499.00 $\tilde{p}=0.0667$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
14.90	373.20	3.6185	1.0973	1.3749	1.3676	.53

% Hacimdeki Standart Sapma:0.73

P(bar)= 914.00 $\tilde{p}=0.1221$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
13.03	373.20	3.6185	1.0637	1.3327	1.3236	.68

% Hacimdeki Standart Sapma:0.91

P(bar)=1409.00 $\tilde{p}=0.1882$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
11.36	373.20	3.6184	1.0334	1.2947	1.2858	.69

% Hacimdeki Standart Sapma:0.89

P(bar)=2022.00 $\tilde{p}=0.2701$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
9.79	373.20	3.6186	1.0046	1.2588	1.2513	.59

% Hacimdeki Standart Sapma:0.75

P(bar)=2989.00 $\tilde{p}=0.3993$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
8.00	373.20	3.6185	.9709	1.2165	1.2105	.49

% Hacimdeki Standart Sapma:0.60

P(bar)=4000.00 $\tilde{p}=0.5343$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.69	373.20	3.6185	.9446	1.1835	1.1763	.61

% Hacimdeki Standart Sapma:0.72

P(bar)=4184.00 $\tilde{p}=0.5589$

100*(1-y)	T(K)	TsclX100	Vscl	Vth	Vexp	%Error
6.49	373.20	3.6185	.9405	1.1784	1.1707	.65

% Hacimdeki Standart Sapma:0.77

% Hacimdeki Genel Ortalama Hata :0.47

% Hacimdeki Genel Standart Sapma:0.60

EK C



EK C: SS teorisini kullanarak Teorik hacmin deneysel hacim ile mukayese edilmesi için yazılmış Fortran Kod programı

```
Real*8 y,V,Te,P
```

```
COMMON /CORECOM/s,c
```

```
OPEN(5,FILE='P.DAT') !Deney sonuçlarının okutulması
```

```
OPEN(7,FILE='P.RES') !Teorik ve hata sonuçlarının yazdırıldığı  
dosya
```

Hata hesapları için başlangıç koşulları:

```
DATA TAverr,TStDev/2*0.0/ !
```

```
Ipres=10 !Toplam farklı basınç değerleri  
yi= 0.9 !y için başlangıç değeri
```

Segment uzunluğu, serbestlik derecesi, ve karakteristik parametrelerin okutulması ve yazdırılması:

```
read(5,*)s,c,VS,TS,PS,Vguess
```

```
Write(7,1)s,c,VS,TS,PS:
```

```
1 Format(2x,2(F5.2,2X), 'V*(gr/cm^3)=' ,F8.4,2x,  
'T*(K)=' ,F8.1,2x, 'P*(bar)=' ,F8.1)
```

Her bir basınç değeri için bir döngü:

```
Do 100 IP=1,Ipres
```

```
y=yi
```

```
V=Vguess/VS
```

Hata hesabı için başlangıç sıfırlaması:

```
Terror=0.0
```

```
TVdSq=0.0
```

Deney verilerinde her bir basınç değerindeki farklı sıcaklık sayısı ve basınç değerinin okutulması:

```
read(5,*)Itemp,Pbar
```

```
P=Pbar/PS
```

!Basınç değerini indirgeme

Okutulan basınç değerlerinin çıktı dosyasına yazdırılması:

```
Write(7,3) Pbar,P
3  Format(3x,'P(bar)=' ,F7.2,3X,'P~=' ,F6.4,/)
Write(7,4)
4  Format(x,'100*(1-y) ',2X,'T(K) ',4X,'100xT~ ',5X,'V~ ',
&      6X,'Vth ',6X,'Vexp ',6X,'%Error ',/)
```

Deney verilerindeki verilen basınçtaki sıcaklık döngüsünün yapılması:

```
DO 50 IT=1,Itemp
```

Verilen basınç değerinde deneysel sıcaklık ve hacmin okutulması:

```
read(5,*) Texp,Vexp
Te=(Texp+273.16)/TS !Birim dönüşümü °C'den °K'ne.
```

Altprogramda, verilen bir basınç ve sıcaklıkta teorik hacmin bulunması:

```
CALL CORE(P,V,y,Te)
```

```
15 Vth=V*VS
```

Hata ve Standart Sapmanın hesap edilmesi:

```
Vdiff=Vth-Vexp
VdSq=Vdiff**2
TVdSq=TVdSq+VdSq
Error=100.*Vdiff/Vth
Terror=Terror+ABS(Error)
```

Teorik ve Deney sonuçlarının bir çıktı dosyasında yazdırılması:

```
Write(7,7) 100*(1-
y),Texp+273.16,100*Te,V,Vth,Vexp,Error
7  Format(2x,F6.2,2x,F7.2,2x,4(F7.4,2x),F8.2 )

50 Continue

StDev=TVdSq/Itemp
Averr=Terror/Itemp
```

Verilen bir basınç değerinde bütün sıcaklıklar üzerinden ortalama ve standart hata miktarlarının çıktı dosyasında yazdırılması:

```
Write(7,8) Averr,100.*SQRT(StDev)
8  Format(/,'% Average Error is ',F4.2,/,
&      '% Standart Deviation of Volume is ',F4.2,/)
```

```
TStDev=TStDev+StDev
TAverr=TAverr+Averr
```

```
100 Continue
```

```
AStDev=SQRT(TStDev/Ipres)
Err=TAverr/Ipres
```

Verilen bütün basınç değerinde ve bütün sıcaklıklar üzerinden Ortala ve Standart Hata miktarlarının çıktı dosyasında yazdırılması:

```
Write(7,9)Err,100.*AStDev
```

```
9  Format('-----',/,
& '% Overall Average Error is ',F4.2,/,
& '% Overall Standard Deviation of Volume is',F4.2,
& /,'-----')
```

```
STOP
END
```

Bu altprogram, Newton Raphson metodunu kullanarak SS teorisinden hal denklemi ve denge koşulu denkleminde verilen bir P ve T değeri için işgal edilen hücrelerin kesri olan "y" için çözüp ve buradan hacmi hesap etmektedir.

```
SUBROUTINE CORE(P,V,y,Te)
Real*8 log,y,fy,fye,fyd,DELTAy,V,Te,P,q,eta,es,T
COMMON /CORECOM/s,c,EPsy,EPST,Vadd
DATA A,B/1.011,1.2045/
sayi=(2.)**(-1./6.)
ye=1.e-12
es=1.-1./s
```

```
DO 10 ITER=1,5000
```

```
q=(y*V)**(-2)
eta=sayi*y/((y*V)**(1./3.))
log=(DLOG(1.-y))/y
```

```

T=(P*V-2.*y*q*(q*A-B))*(1.-eta)
fy=(s/(3.*c))*(log+es)-(eta-1./3.)/(1.-eta)
&    -y*q*(2.*B-3.*A*q)/(6.*T)

```

```

y=y+ye
q=(y*V)**(-2)
eta=sayi*y/((y*V)**(1./3.))
log=(DLOG(1.-y))/y

```

```

T=(P*V-2.*y*q*(q*A-B))*(1.-eta)
fye=(s/(3.*c))*(log+es)-(eta-1./3.)/(1.-eta)
&    -y*q*(2.*B-3.*A*q)/(6.*T)

```

```
fyd=(fye-fy)/ye
```

```

DELTAY=-fy/fyd
if (ABS(DELTAY/y).le.EPSy) go to 20

```

```
10 y=y+DELTAY
```

```
20 Continue
```

```
if (100*ABS(T-Te).ge.EPST) then
```

```
if (T.gt.Te) then
```

```
V=V-Vadd
```

```
else
```

```
V=V+Vadd
```

```
end if
```

```
ITER=0
```

```
go to 10
```

```
end if
```

```
Te=T
```

```
RETURN
```

```
END
```

TC. YÜKSELİŞ KURUMU
DOKÜMANİZE