

FOR REFERENCE

NOT TO BE TAKEN FROM THIS ROOM

ORGANİK SIVILARIN
ISIL İLETKENLİK KATSAYILARININ HESAPLANMASI İÇİN
YENİ BİR BAĞINTI

Dr.A.Mahir Arıkol
Boğaziçi Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Bogazici University Library



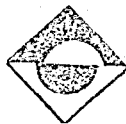
39001100543845

14

Doçentlik Tezi

Eylül, 1981

Bu çalışmanın gerçekleşmesi için maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen Boğaziçi Üniversitesi Teknoloji ve Sistem Araştırmaları Enstitüsü ile Mühendislik Fakóltesinin tüm elemanlarına teşekkürü borç bilirim.



Ö Z E T

Bu çalışmada ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanması için tüm organik sıvılara uygulanabilecek yeni bir bağıntı geliştirilmiştir. Geliştirilen bağıntının sağlam kuramsal temellere dayandırılması amacı ile Van der Waals'ın aralarında zayıf ve uzun menzilli çekici kuvvetler bulunan moleküllerden oluşan sıvı modeli benimsenmiş ve ısı aktarımı açısından molekülleri küresel simetriye sahip olan sıvıların sert küre sistemlerine eşdeğer olduğu varsayılmıştır. Böylece Enskog'un sert küreler için elde etmiş olduğu denklemleri hiç değiştirmeden kullanma olanağı doğmuştur.

İlk aşamada küresel simetriye sahip olan argon, kripton ve ksenon gibi tek atomlu sıvılar üzerinde durulmuştur. Enskog'un orijinal denklemlerinde P-V-T verilerinin sonsuz basınca uzatılması ile elde edilen sert küre çapı kullanılarak ısı iletkenlik katsayıları hem doygunluk eğrisi boyunca, hem de yüksek basınçlarda deneysel hata sınırları içinde kalan bir duyarlılıkla hesaplanabilmiştir.

Kuramsal yaklaşımın geçerliliği böylece kanıtlandıktan sonra çalışmanın asıl hedefi olan çok atomlu organik sıvılar ele alınmıştır. Çok atomlu bir organik sıvı ile aynı şartlardaki tek atomlu bir sıvının ısı iletkenlik katsayıları arasındaki fark, söz konusu organik sıvının ait olduğu homolog diziyeye özgün ve deneysel verilerin incelenmesi sonucunda am-

pirik olarak saptanabilecek bir fonksiyon olarak düşünülmüştür. Gerçekten de normal parafinler için atmosferik basınçtaki deneysel ısı iletkenlik katsayılarının incelenmesi sonucunda bu farkın indirgenmiş sıcaklık ve moleküldeki karbon sayısının bir fonksiyonu olarak ifade edilebileceği saptanmıştır. İzomerler için karbon zincirindeki yapı değişikliklerini hesaba katan bir düzeltme faktörü kullanılarak bu fonksiyonun denklemi en küçük kareler yöntemi ile bulunmuştur. Parafinler ile aynı şartlardaki tek atomlu sıvılar için geçerli olan ısı iletkenlik katsayıları da yine en küçük kareler yöntemi kullanılarak indirgenmiş sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmiş, böylece parafinlerin ısı iletkenlik katsayıları ile indirgenmiş sıcaklık ve karbon sayısı arasında ilişki kuran bir bağıntı elde edilmiştir.

Geliştirilen bağıntı parafinlerin yanısıra olefin ve diolefinleri de içeren toplam 69 alifatik hidrokarbon için atmosferik basınçta ve 0.3 ile 0.8 arasındaki indirgenmiş sıcaklıklarda sınanmıştır. Kritik basınç, kritik sıcaklık, karbon sayısı ve sıcaklık gibi kolayca saptanabilen girdiler kullanılmasına karşın toplam 359 veri noktası için ortalama hatanın % 1.3, en büyük hatanın ise % 5.7 olduğu görülmüştür. Bunun yanısıra ek girdi olarak yoğunluk kullanıldığı takdirde ısı iletkenlik katsayılarının yüksek basınçlarda da hesaplanabileceği propan, bütan ve pentan için elde edilen sonuçlardan anlaşılmıştır.

Son olarak geliştirilen bağıntı eter, aldehid, keton ve esterleri içeren toplam 22 kutupsal sıvı üzerinde denenmiştir. Atmosferik basınçta ve 0.4 ile 0.7 arasındaki indirgenmiş sıcaklıklarda toplam 54 veri noktası için ortalama hatanın % 2.7, en büyük hatanın ise % 6.8 olduğu görülmüştür.

İ Ç İ N D E K İ L E R

SAYFA

I. GİRİŞ	1
II. YAYIN TARAMASI	4
III. KURAMSAL YAKLAŞIM	11
IV. ARGON, KRİPTON, KSENON VE METAN	17
V. ALİFATİK HİDROKARBONLAR	29
VI. ETER, ALDEHİD, KETON VE ESTERLER	51
VII. ISIL İLETKENLİK KATSAYILARININ BASINÇLA DEĞİŞMESİ ..	55
VIII. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	58
KAYNAKLAR	62
EK-1: FİZİKSEL SABİTLER	66
EK-2: WIENER SAYILARININ HESAPLANMASI	70

T A B L O L A R

Sayfa

1- Argon için Isıl İletkenlik Katsayıları -----	20
2- Kripton için Isıl İletkenlik Katsayıları -----	22
3- Ksenon için Isıl İletkenlik Katsayıları -----	24
4- Metan için Isıl İletkenlik Katsayıları -----	26
5- Doygunluk Eğrisi Boyunca Isıl İletkenlik Katsayıları	27
6- Alifatik Hidrokarbonların İndirgenmiş Isıl İletkenlik Katsayıları ($T_r = 0.4$) -----	47
7- Alifatik Hidrokarbonların İndirgenmiş Isıl İletkenlik Katsayıları ($T_r = 0.5$) -----	48
8- Alifatik Hidrokarbonların İndirgenmiş Isıl İletkenlik Katsayıları ($T_r = 0.6$) -----	49
9- Alifatik Hidrokarbonların İndirgenmiş Isıl İletkenlik Katsayıları ($T_r = 0.7$) -----	50
10- Eter, Aldehid, Keton ve Esterler için İndirgenmiş Isıl İletkenlik Katsayıları -----	53
11- Isıl İletkenlik Katsayılarının Basınçla Değişmesi --	57
12- Yeni Bağıntının Sakiadis-Coates ve Robbins-Kingrea Yöntemleri ile Karşılaştırılması -----	59

Ş E K İ L L E R

Sayfa

1- Argon İçin Isıl İletkenlik Katsayıları -----	21
2- Kripton İçin Isıl İletkenlik Katsayıları -----	23
3- Ksenon İçin Isıl İletkenlik Katsayıları -----	25
4- Metan İçin Isıl İletkenlik Katsayıları -----	28
5- Argon, Kripton, Ksenon İçin λ^* 'nin ρ_r ve T_r İle Değişmesi -----	32
6- n-Parafinler için λ_m^* 'nin T_r İle Değişmesi -----	35
7- n-Parafinler için λ_d^* 'nin N ve T_r İle Değişmesi-----	37
8- λ_d' 'nin T_r İle Değişmesi -----	38
9- Parafinler İçin λ_d'' 'nin N İle Değişmesi -----	40
10- λ_d^* ile Wiener Sayısı Arasındaki İlişki -----	42
11- Parafinler İçin λ_d'' 'nin N İle Değişmesi -----	43
12- Hesaplanan λ^* 'ların Deneysel Verilerle Karşılaştırılması -----	45
13- Hesaplanan λ^* 'ların Deneysel Verilerle Karşılaştırılması -----	46

TERİMLER DİZİNİ

- c = konsantrasyon, (g/cm^3)
- c_p = sabit basınçta özgül ısıtma ısısı, ($\text{kal}/\text{gmol}^\circ\text{K}$)
- D = özdifüzyon katsayısı, (cm^2/sn)
- D_o = boru çapı, (cm)
- d = moleküllerin merkezleri arasındaki uzaklık, (cm)
- h = ısı aktarım katsayısı, ($\text{kal}/\text{cm}^2\text{-sn}^\circ\text{K}$)
- J = kütle akısı, ($\text{g}/\text{cm}^2\text{-sn}$)
- k = Boltzmann sabiti, (1.38×10^{-16} erg/molekül $^\circ\text{K}$)
- M = mol ağırlığı, (g/gmol)
- N = hidrokarbon molekülündeki karbon sayısı
- N_o = Avogadro sayısı, (6.023×10^{23} molekül/mol)
- P = basınç, (atm)
- P_c = kritik basınç, (atm)
- q = ısı akısı, ($\text{kal}/\text{cm}^2\text{-sn}$)
- R = ideal gaz sabiti ($\text{atm-cm}^3/\text{gmol}^\circ\text{K}$)
- r = moleküllerin merkezleri arasındaki uzaklık, ($\text{\AA}$)
- r_o = moleküller arası enerjinin sıfır olduğu uzaklık, ($\text{\AA}$)
- T = mutlak sıcaklık, ($^\circ\text{K}$)
- T_b = normal kaynama noktası, ($^\circ\text{K}$)
- T_c = kritik sıcaklık, ($^\circ\text{K}$)
- T_m = akışkanın ortalama sıcaklığı, ($^\circ\text{K}$)
- T_r = indirgenmiş sıcaklık, (boyutsuz)
- T_s = boru cidarının sıcaklığı, ($^\circ\text{K}$)

- t' = sıcaklık, ($^{\circ}\text{F}$)
- u_s = sesin sıvı içinde yayılma hızı, (cm/sn)
- V = hacim (cm^3/gmol)
- V_c = kritik hacim (cm^3/gmol)
- v = hız, (cm/sn)
- x = uzaklık, (cm)
- Z = sıkıştırılabilirlik faktörü, (boyutsuz)
- Re = Reynolds sayısı, (boyutsuz)
- Pr = Prandtl sayısı, (boyutsuz)
- γ = sabit basınç ve sabit hacimdeki özgül ısınma ısılarının oranı, (boyutsuz)
- ϵ = moleküller arası en büyük çekici enerji (erg/molekül)
- λ = sıvının ısı iletkenlik katsayısı, ($\text{kal/cm-sn-}^{\circ}\text{K}$)
- λ_d = çok atomlu ve tek atomlu sıvıların ısı iletkenlik katsayıları arasındaki fark, ($\text{kal/cm-sn-}^{\circ}\text{K}$)
- λ_m = tek atomlu bir sıvının ısı iletkenlik katsayısı, ($\text{kal/cm-sn-}^{\circ}\text{K}$)
- λ_o = seyreltik gazın ısı iletkenlik katsayısı, ($\text{kal/cm-sn-}^{\circ}\text{K}$)
- λ^* = indirgenmiş ısı iletkenlik katsayısı, (boyutsuz)
- λ_h^* = homomorfün indirgenmiş ısı iletkenlik katsayısı, (boyutsuz)
- λ_{kd}' = kutupsal sıvı ile homomorfünün indirgenmiş ısı iletkenlik katsayıları arasındaki fark, (boyutsuz)
- μ = viskozite, (g/cm-sn)
- ρ = yoğunluk (gmol/cm^3)
- σ = sert küre çapı, ($\text{\AA}$)
- τ = momentum akısı, (g/cm-sn^2)
- ϕ = moleküller arası potansiyel fonksiyonu, (erg/molekül)
- ΔH_v = normal kaynama noktasındaki buharlaşma ısısı, (kal/gmol)

I. GİRİŞ

Isıl iletkenlik katsayısı λ , ısı akısının, sıcaklığın aktarım doğrultusundaki uzaklıkla değişmesine oranı olarak tanımlanmaktadır:

$$\lambda \equiv -q/(\partial T/\partial x) \quad (I-1)$$

(I-1) denklemindeki eksi işareti ısıнын azalan sıcaklık doğrultusunda aktığını göstermektedir.

Sıvıların ısı iletkenlik katsayılarının teknolojik uygulamalar açısından çok büyük önem taşıdığı açıktır. Organik veya inorganik her tür sıvıya ait ısı iletkenlik katsayılarının ısı aktarımı problemlerini içeren tüm mühendislik projelerinde kullanıldıkları bilinmektedir. Örneğin, klâsik ve basit bir ısı aktarımı problemi olan, boru içinde akan bir sıvıyı belli bir sıcaklığa ısıtmak için gerekli ısı akısının hesaplanması aşağıdaki formüllerle gerçekleştirilmektedir:

$$q = h(T_s - T_m) \quad (I-2)$$

$$h = 0.023 \frac{\lambda}{D_o} (Re)^{0.8} (Pr)^{0.4} \quad (I-3)$$

Görüldüğü gibi, problemin çözümü için gerekli olan ısı aktarım katsayısı h 'nin hesaplanması sıvının ısı iletkenlik katsayısının bilinmesini gerektirmektedir. Kısacası, ısı iletkenlik katsayıları, mühendislik uygulamalarında sonuca varmak için bilinmesi zorunlu olan veri niteliğindedirler.

Buna karşın Mc Laughlin(22) tarafından ayrıntılı olarak tartışılan deneysel güçlükler nedeni ile bu önemli fiziksel özelliğe ait veriler oldukça az olup, mevcut veriler de araştırmacıdan araştırmacıya önemli farklılıklar göstermektedir(29). Örneğin, bu alanda en büyük katkıyı yapan ve çok güvenilir birer kaynak olarak kabul edilen Sakiadis ve Coates ile Riedel'in deneysel verileri arasında % 5-10 dolayında sapmalar görülmektedir(31). Başka bir örnek ise, ısı iletkenlik katsayısı ölçümleri için standart olarak kullanılan bifenile ait yayınlanan değerler arasında bile % 12-18'e varan sapmalar bulunmasıdır(49). Bu örneklerden de anlaşılacağı gibi, ısı iletkenlik katsayılarının doğru olarak ölçülmesi ancak son derece dikkatli bir şekilde kontrol edilen deney şartlarında ve son derece duyarlı cihazlar kullanılarak gerçekleştirilebilmektedir.

(I-1) denklemi, viskozite ve özdiffüzyon katsayılarını tanımlayan aşağıdaki denklemler ile karşılaştırılırsa, bu üç katsayı arasındaki temel benzerlik ortaya çıkar:

$$\mu \equiv -\tau/(\partial v/\partial x) \quad (I-4)$$

$$D \equiv -J/(\partial c/\partial x) \quad (I-5)$$

Ancak bu benzerliğin, ısı, momentum ve kütle aktarımının moleküler düzeyde aynı şekilde olduğu şeklinde yorumlanabilmesi diğer bazı bulgular nedeni ile tartışma konusudur: Horrocks ve McLaughlin(18) viskozite ile özdiffüzyon katsayısının artan sıcaklığın üstel bir fonksiyonu olarak azalmasına

karşın, ısı iletkenlik katsayısı için bu azalmanın doğrusal olmasına ve ısı iletkenlik katsayısının diğer iki katsayının aksine izotoplar için molekül ağırlığının kare kökü ile doğru orantılı olduğuna dikkati çekerek, sıvılar için moleküler ısı aktarımı mekanizmasının kütle ve momentum aktarımı mekanizmasından farklı olabileceğini ileri sürmüştür. Bugün için moleküler ısı aktarımı olayının tam olarak anlaşıldığını söylemek olanaksızdır.

Görüldüğü gibi, hem deneysel açıdan, hem de kuramsal açıdan sıvıların ısı iletkenlik katsayıları konusunda giderilmesi gereken birçok eksiklikler bulunmaktadır. Bu katsayıları doğru olarak hesaplamak sureti ile deneysel verilerdeki eksiklikleri karşılayarak uygulayıcılara kolaylık sağlayacak olan yöntemlere büyük gereksinme olduğu ortadadır. Özellikle, ısı aktarımı olayına da moleküler düzeyde ışık tutabilme açısından bu yöntemlerin sağlam kuramsal temellere dayandırılması yararlı olacaktır. Bunun yanısıra mümkün olduğu kadar az sayıda ve kolaylıkla saptanabilen girdi kullanılması da yöntemin kapsamının geniş tutulabilmesi ve kolaylıkla uygulanabilmesi açısından arzu edilen hususlardır. Bu çalışmanın amacı, tüm bu noktalara özen gösterilerek organik sıvıların ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanması için yeni bir yöntemin geliştirilmesidir.

II. YAYIN TARAMASI

Isıl iletkenlik katsayılarının hesaplanması için yöntemler geliştirilmesi amacı ile yaygın ve ayrıntılı araştırmalar yapılmış olduğu bu konudaki bol ve çeşitli yayınlardan anlaşılmaktadır. Bu çalışmaların bir kısmı Pachaiyappan ve arkadaşlarınıninki gibi tamamiyle ampirik niteliktedir(26): Boyutsal analiz sonucunda organik sıvıların ısı iletkenlik katsayıları için aşağıdaki denklem bulunmuştur:

$$\left| \lambda V \right| \left| c_p \Delta H_v^{\frac{1}{2}} \sigma \right| = 5.6 \times 10^{-3} (M)^{1.26} \quad (II-1)$$

(II-1) denklemi 51 organik sıvı üzerinde denenmiş ve ortalama hata % 11, en büyük hata ise % 44 olarak saptanmıştır.

Ampirik yöntemler arasında Cragoe'nin(14) çeşitli petrol yağları için önerdiği aşağıdaki denklem gibi sadece belirli bir sıvı türü için geçerli olanlar çoğunluktadır:

$$= 0.0677 \rho^{-1} \left| 1.0 - 0.0003(t' - 32) \right| \quad (II-2)$$

(II-2) denklemi deneysel değerler ile karşılaştırıldığında ortalama hatanın % 12, en büyük hatanın ise % 39 olduğu saptanmıştır.

Weber'in(14) 1880'de ortaya attığı ve ısı iletkenlik katsayısı ile sabit basınçtaki özgül ısınma ısısı (c_p) ve yoğunluk (ρ) arasında ilişki kuran bağıntı ise bugüne kadar di-

ger araştırmacılar tarafından değiştirilerek birçok kez kullanılmıştır. Bunlardan en başarılısı ise Robbins ve Kingrea'ya aittir(32):

$$\lambda = f c_p \rho^{4/3} \quad (II-3)$$

(II-3) denklemindeki f terimi normal kaynama noktası, normal kaynama noktasındaki buharlaşma ısısı, indirgenmiş sıcaklık ve bu yöntemle özgün diğer iki parametrenin bir fonksiyonu olup 32 No.lu kaynakta ayrıntılı olarak anlatılmıştır. Robbins-Kingrea bağıntısı değişik türden 70 organik sıvı için 0.5 ile 0.7 arasındaki indirgenmiş sıcaklıklarda denenmiş ve deneysel verilerden sapmaların çoğunlukla % 5'in altında kaldığı gözlenmiştir. Bu nedenle organik sıvıların ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanması için en güvenilir yöntemlerden biri olarak kabul edilmektedir(31). Isı aktarımı olayının moleküler düzeyde daha iyi anlaşılması açısından kuramsal bir katkısı olmayan ve burada daha fazla yer verilmesine gerek görülmeyen ampirik yöntemlerin diğer başarılı ve çok kullanılan örneklerini Gambill'in bir derlemesinde(14) bulmak mümkündür.

Kuramsal bir çıkış noktasından başlayarak geliştirilen yöntemler ise iki grupta toplanabilir:

- (i) Moleküler ısı aktarımı modellerine dayanan yöntemler
- (ii) İstatistiksel mekanik kuramlarına dayanan yöntemler.

İlk gruba ait çalışmalar hakkında yine Gambill'in derlemesinde(14) ayrıntılı bilgiler bulunabilir. Bunlar arasında en önemli olan ikisi Bridgman(14,38) ve Eyring'in(16) çalışmalarıdır.

Bridgman, sıvı moleküllerinin bir kübün köşelerini oluşturacak biçimde dizildiklerini ve ısı aktarımının ses dalgalarının yayılmasına benzer şekilde uzunlamasına moleküller titreşimlerle gerçekleştiğini varsaymıştır. Her molekülün toplam enerjisinin de $3kT$ olduğunu kabul ederek ısı iletkenlik katsayısı için sesin sıvı içindeki yayılma hızı u_s ile moleküllerin merkezleri arasındaki uzaklık olan d 'yi içeren aşağıdaki denklemi önermiştir:

$$\lambda = 3 k u_s / d^2 \quad (\text{II-4})$$

Bridgman'dan sonra Kardos(38), aynı moleküler ısı aktarımı modelini daha değişik bir biçimde yorumladı. Isının yayıldığı doğrultuya dik olan molekül dizilerinin yüzeyleri arasındaki toplam enerji farkından giderek moleküllerin merkezleri arasındaki uzaklık yerine yüzeyleri arasındaki uzaklığı ve sıvının yoğunluğu (ρ) ile sabit basınçtaki özgül ısınma ısısını (c_p) kullandı:

$$\lambda = \rho L u_s c_p \quad (\text{II-5})$$

Bitişik moleküllerin yüzeyleri arasındaki uzaklık olan L , Kardos tarafından sabit kabul edilmiş ve 3.12×10^{-10} ft. değeri kullanılarak 28 sıvı için hesaplanan ısı iletkenlik

katsayıları ile deneysel veriler arasında ortalama hata % 23, en büyük hata ise % 104 olarak bulunmuştur.

Sakiadis ve Coates(38) oldukça yetersiz olan bu sonuçların kuramsal bir hata yerine L'nin sabit olduğu varsayımından kaynaklandığını düşünerek, L'nin her sıvı için değişken olduğunu ve hassas olarak saptandığı takdirde hesaplanacak ısı iletkenlik katsayılarının deneysel verilerle çok daha iyi uyum sağlayacağını ileri sürdüler. Gerçekten de bu araştırmacılar x-ışını difraksiyonu çalışmaları sonucunda saptanan L değerlerini kullanarak (II-5) denklemini hem kutupsal hem de kutupsal olmayan organik sıvılara büyük bir başarı ile uyguladılar. 80'den fazla sıvı için ortalama hata % 2.6 olup (38) bu yöntemin bugüne kadar önerilenlerin en iyisi olduğu söylenebilir. Ancak (II-5) denkleminin önemli bir dezavantajını da burada belirtmek yerinde olacaktır: Bu denklemde kullanılan değişkenlerden ikisinin, L ve u_s 'nin, ölçümleri oldukça zor olduğundan, değerleri bir çok sıvı için bilinmemekte, bu da yöntemin yaygın bir şekilde kullanılmasını engellemektedir.

Eyring ve arkadaşları(16) ise daha değişik bir kuramsal yaklaşım kullandılar. Sıvılardaki ısı transferi için moleküllerin sadece ötelenmeli ve dönmeli serbestlik derecelerinin önemli olduğunu varsayarak kinetik gaz kuramının ısı iletkenlik katsayısı için öngördüğü denklemi aşağıdaki gibi değiştirdiler:

$$\lambda = 0.931 (3k) (\gamma)^{\frac{1}{2}} (N_o/V)^{2/3} u_s \quad (II-6)$$

Görüldüğü gibi (II-6) denkleminde de (II-5) denkleminde olduğu gibi ses hızı, u_s , bir girdidir. Ancak bu dezavantajına karşın Bridgman'ın orijinal denkleminde biraz daha iyi sayısal değerler vermesi nedeni ile başka araştırmacıları da aynı doğrultuda çalışmalar yapmaya yöneltmiştir(48).

İstatistiksel mekanik kuramlarına dayanan yöntemlere gelince, bunların bugüne kadar yukarıda kısaca bahsedilen yöntemlere göre çok daha başarısız olduklarını belirtmek yerinde olacaktır. Bugüne kadar bu yöntemler arasında en başarılı olanı Horrocks ve McLaughlin'in çalışmasıdır(18): Sıvı moleküllerinin kristalik bir yapıya sahip olduğu ve ısı aktarımının moleküllerin denge konumları etrafında titreşimler yapması ile gerçekleştiği öne sürülmüştür. Moleküllerin titreşim yaptıkları frekans ise moleküller arası potansiyelin Lennard-Jones 6-12 potansiyeli olduğu varsayılarak hesaplanmıştır. Bu yöntem, moleküllerinin küresel simetrisi olduğu kabul edilen argon, metan, karbontetraklorür, benzen gibi sıvılar üzerinde denenmiş ve deneysel değerlerden ortalama sapmanın % 20 olduğu görülmüştür. Ancak bu sonuçların yeterli olmadığı açıktır. Bunun yanı sıra normal kaynama noktasının üzerinde sıvının kristalik bir yapısı olması da tartışma konusudur(22). Bu nedenle bu yöntemin normal kaynama noktasının üstündeki sıcaklıklar için kullanılması tavsiye edilmemektedir.

Horrocks ve McLaughlin'in çalışmasından başka istatistiksel mekanik kuramlarından kaynaklanan birçok araştırmalar daha yapılmış ve yapılmaktadır. Bunların bir kısmı Enskog'un "sert küre" modeli üzerinde yoğunlaştırılmış, bir kısmında ise Lennard-Jones 6-12 potansiyeli gibi daha gerçekçi modeller denenmiştir. Tüm çabalara ve yüksek düzeyde matematiksel analizlere karşın, bu çalışmaların bazıları son derece başarısız olmuş, başarılı olanlar ise sadece argon gibi basit sıvılar üzerinde denenmiştir. Daha karmaşık moleküller için aynı derecede başarılı olup olamayacakları henüz bilinmemektedir. İstatistiksel mekanik kuramlarına dayanan yöntemler hakkında daha ayrıntılı bilgi almak isteyenler için McLaughlin'in bir derlemesinin(22) çok iyi bir kaynak olduğu söylenebilir.

Son yıllarda ise bilgisayarlardan yararlanılarak kuramsal modeller ile deneysel veriler arasındaki sapmaların incelenmesi sonucu elde edilen çeşitli bağıntılar ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanması için önerilen yöntemler arasında ağırlık kazanmaya başlamıştır. Çoğunlukla karşılaştırmalı haller ilkesi(27) bu tür bağıntıların temelini oluşturmaktadır. Örneğin Hanley(15) bu ilkedен ve Enskog kuramından yararlanarak hem sıvılar hem de gazlar için kullanılabilecek bir yöntem geliştirmiş, Murad ve Gubbins(23) ise sadece karşılaştırmalı haller ilkesinden yararlanan bir bağıntı önermiştir. Her iki yöntem ile de ısı iletkenlik katsayılarının deneysel hata sınırları içinde kalan bir duyarlılıkla

hesaplanabilmesine karşın, uygulanabilmeleri için söz konusu sıvının P-V-T verilerinin bilinmesi gereklidir. Bunu gözönünde tutan Christensen ve Fredenslund(5) P-V-T verilerine gereksinme göstermeyen fakat bu iki yöntem kadar iyi sonuç veren daha değişik bir model geliştirmiştir. Ancak bu yöntemin uygulanabileceği sıvıların sayısı oldukça kısıtlıdır.

Karşılaştırmalı haller ilkesinden yararlanan en yeni yöntem ise Teja ve Rice(44) tarafından önerilmiştir: Herhangi bir sıvının ısı iletkenlik katsayısı uygun iki referans sıvısının ısı iletkenlik katsayıları bilindiği takdirde aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilmektedir:

$$\lambda_{\theta} = \lambda_{\theta}^{(1)} + \frac{\omega - \omega^{(1)}}{\omega^{(2)} - \omega^{(1)}} \left| \lambda_{\theta}^{(2)} - \lambda_{\theta}^{(1)} \right| \quad (\text{II-7})$$

(II-7) denkleminde λ_{θ} , sıvının verilen sıcaklık ve basınçtaki indirgenmiş ısı iletkenlik katsayısını; $\lambda_{\theta}^{(1)}$ ve $\lambda_{\theta}^{(2)}$, referans sıvılarının bu sıvı ile aynı indirgenmiş sıcaklık ve basınçtaki indirgenmiş ısı iletkenlik katsayılarını; ω , $\omega^{(1)}$ ve $\omega^{(2)}$ ise bu sıvıların asentrik faktörlerini (28) göstermektedir. Bu yöntemin deneysel hata sınırları içinde kalan sonuçlar vermesine karşın her sıvı için uygun iki referans sıvısı bulunamayabilir. Yine de bu tür yarı kuramsal bağıntılar bugün için sıvıların ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanmasında en geçerli yöntemler olarak kabul edilmektedir.

III. KURAMSAL YAKLAŞIM

Giriş kısmında da belirtildiği gibi bu çalışmanın amacı organik sıvıların ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanmasını sağlayacak, sağlam kuramsal temellere dayanan bir yöntemin geliştirilmesidir. Geçerliliği mevcut deneysel verilerle karşılaştırılarak kanıtlanacak olan böyle bir yöntem, ısı iletkenlik katsayıları hiç ölçülmemiş olan sıvılar için de güvence ile kullanılarak mühendislik uygulamalarına kolaylık getirecektir.

Geliştirilecek olan yöntemin kuramsal açıdan sağlam ve tutarlı olması arzu edildiğine göre aşağıdaki öğelerin teker teker ve birbirleri ile uyumlu olarak ele alınması gerekmektedir:

(i) Sıvının moleküler yapısı, (ii) moleküller arası potansiyel fonksiyonu, (iii) moleküler ısı aktarımı mekanizması.

Bu çalışmada sıvının moleküler yapısının Van der Waals'ın sıvı kavramına uyduğu kabul edilecektir. Bu kavram sıvı metallerin özdifüzyon katsayılarını ve viskozitelerini hesaplamakta başarılı olduğundan(1,46,47) ısı iletkenlik katsayıları için de denenmesinin yerinde olacağı düşünülmüştür. Van der Waals kavramına göre sıvı molekülleri arasındaki çekici kuvvetler zayıf ve uzun menzilli olup komşu moleküller birbirlerinin çekici kuvvetlerini dengelediklerinden her moleköl-

lün üzerindeki bileşmeleri ihmal edilebilmektedir. Bunun sonucu olarak moleküllerin birbirleri ile çarpışmadıkları süreçte düz bir yörünge üzerinde hareket ettikleri düşünülmektedir. Böyle bir sıvı için hal denklemi aşağıdaki kuvvet dizisinin ilk iki teriminden oluşacaktır:

$$PV/RT = A_0 + A_1/T + A_2/T^2 + \dots \quad (\text{III-1})$$

Argon, ksenon gibi asal gazların sıvıları için bu yaklaşımın oldukça geçerli olduğu, deneysel P-V-T verileri üzerinde bir inceleme yapan Clippe ve Evrard(6) tarafından yukarıdaki dizinin üçüncü terimden sonra yakınsadığı gösterilerek kanıtlanmıştır. Moleküller arası çekici kuvvetlerin birbirini tam olarak dengeleyememesini yansıtan A_2 teriminin ise ilk iki terimden bir merteye daha küçük olduğu (9) ve özdiffüzyon, viskozite, ısı iletkenlik katsayıları gibi aktarım özellikleri üzerindeki etkisinin oldukça az olduğu(10,24) gözlenmiştir.

Moleküller arası potansiyel fonksiyonuna gelince, en basit moleküllerle işe başlamanın ve yöntem başarılı olursa giderek daha karmaşık olanlarını incelemenin yerinde olacağı düşünülmüş ve ilk aşamada ele alınacak moleküllerde küresel simetri koşulu aranmıştır. Böyle moleküller için en başarılı ve gerçekçi potansiyel fonksiyonunun Lennard-Jones 6-12 potansiyeli olduğu bilinmektedir:

$$\phi(r) = 4 \epsilon \left[\left| r_0/r \right|^{12} - \left| r_0/r \right|^6 \right] \quad (\text{III-2})$$

Ancak Van der Waals kavramına göre çekici kuvvetlerin etkisi ihmal edilebileceğinden bu çalışmada çok daha basit olan sert küre potansiyelinin geçerli olduğu kabul edilecektir:

$$\phi(r) = -\infty \quad r = \sigma \quad (\text{III-3a})$$

$$\phi(r) = 0 \quad r > \sigma \quad (\text{III-3b})$$

Son olarak moleküler ısı aktarımı mekanizmasına değinilecektir. İlk aşamada, yine mümkün olan en basit modelin önerilmesinin uygun olacağı düşünülmüştür. Buna göre ısı aktarımı hem moleküllerin yer değiştirmesi sonucu taşınım yolu ile hem de moleküller arasındaki çarpışmalar sonucu gerçekleşmektedir. Ancak sıvılar için normal donma ve kaynama noktaları arasında taşınım yolu ile ısı aktarımının katkısı moleküller arasındaki çarpışmalara oranla çok daha az olacaktır(22). Bu çarpışmalarda moleküllerin birbirlerine göre konumlarında her açının aynı olasılıkta olduğu ve belli bir molekül izlendiğinde bu molekülün her yeni çarpışmasının önceki çarpışmalardan bağımsız olduğu varsayılacaktır.

Bu varsayımlara moleküller arası potansiyel fonksiyonunun sert küre potansiyeli olarak kabul edilmesi de eklenince, geliştirdiğimiz modele göre bir sıvının ısı aktarımı açısından bir sert ve elastik küre sistemi ile eşdeğer olduğu anlaşılmaktadır. Böylece Enskog'un istatistiksel mekanik yöntemleri ile sert küreler için elde ettiği sonuçları hiçbir şekil-

de deðiřtirmeden kullanmak olasılığı ortaya ıkmiş olmaktadır.

İlk bakışta şaşırtıcı gelebilecek olan bu sonuç yapılmış olan iki varsayımdan kaynaklanmaktadır:

(i) Moleküllerin hareket halindeki yörüngesinin düz bir çizgi olması, (ii) belli bir molekülün her yeni çarpışmasının o molekülün önceki çarpışmalarından bağımsız olması.

Aslında her iki varsayım da tam anlamıyla doğru olmayıp hatalara neden olacakları bilinmektedir. Gerçekten de, sert küreler için çarpışmalar arasındaki bağımlılık gözönüne alınarak yapılan hesaplar Enskog denkleminin gerçek değerlerin yaklaşık % 10 altında sonuç verdiğini göstermiştir(8). Öte yandan moleküller arasındaki çekici kuvvetlerin birbirlerini tam anlamıyla dengeleyememesinden doğacak olan hatanın da aynı oranda (% 10) olduğu söylenebilir(20). Bu da moleküllerin izecekleri yörüngelerin düz çizgilerden sapmasına ve çarpışmalar arasındaki bağımlılığın azalmasına neden olacaktır(9). Sonuç olarak, her iki varsayımdan doğacak hataların zıt yönde ve yaklaşık olarak aynı oranda olduğu ve bu neden ile Enskog denkleminin gerçek değerlere en uygun sayısal değerleri vermesinin beklendiği anlaşılmaktadır.

Enskog denkleminin geçerliliğini böylece belirttikten sonra biraz daha ayrıntılı olarak incelemek yerinde olacaktır. Bu denkleme göre, yukarıda anlatılan varsayımlara uygun özellikleri olan bir sıvının ısı iletkenlik katsayıları aşa-

ğıdaki gibi ifade edilmektedir(9):

$$\lambda = 4y\lambda_o \left| 1/(Z-1) + 1.2 + 0.755(Z-1) \right| \quad (\text{III-4})$$

(III-3) denkleminde yer alan Z terimi sert küreler için geçerli olan sıkıştırılabilirlik faktörüdür. Son yıllarda literatürde bu faktörü hesaplamak için çeşitli ifadeler önerilmiş bulunmaktadır. Bunlar arasında en başarılı olanı Carnahan ve Starling'e aittir(4):

$$Z = (1 + y + y^2 - y^3)/(1 - y)^3 \quad (\text{III-5a})$$

$$y = b_o \rho / 4 \quad (\text{III-5b})$$

$$b_o = 2 \pi N_o \sigma^3 / 3 \quad (\text{III-5c})$$

Enskog denkleminde yer alan λ_o ise sıvının seyreltik gaz fazındaki ısı iletkenlik katsayısı olup kinetik gaz kuramına göre(9)

$$\lambda_o = \left| 2.038 \times 10^{-4} (T/M)^{\frac{1}{2}} \right| / \sigma^2 \quad (\text{III-6})$$

şeklinde ifade edilebilir.

(III-4), (III-5a-c) ve (III-6) denklemleri incelendiğinde sıvıların ısı iletkenlik katsayılarını hesaplamak için arzu edilen niteliklerde bir yöntem geliştirilmiş olduğu anlaşılabilecektir. Sağlam kuramsal temellere dayanmasının yanı sıra sıcaklık, molekül ağırlığı ve yoğunluk gibi kolaylıkla saptanabilen girdiler kullanılmaktadır. Bulunmasında zorlukla karşılaşılabilecek tek girdi sert küre çapıdır.

Buna karşın, (III-6) denkleminin sadece tek atomlu gazlar için geçerli olduğu gözden kaçırılmamalıdır. Dolayısı ile (III-4) denkleminin de ancak bu gazların sıvıları için geçerli olacağı açıktır. İlk bakışta geliştirilen yöntem için çok önemli bir kısıtlama gibi gözüken bu duruma daha sonraki bölümlerde sert küre çapının saptanması konusu ile birlikte çözüm getirilecektir. Ancak daha önce yöntemi argon, kripton ve ksenon gibi asal gazların sıvıları üzerinde deneyerek geçerliliğini kanıtlamak yerinde olacaktır.

IV. ARGON, KRİPTON, KSENON VE METAN

Geliştirilen yöntem, ilk aşamada, geçen bölümde ileri sürülen tüm koşullar, varsayımlar ve (III-6) denkleminin yarattığı kısıtlama açısından en uygun nitelikleri taşıdığı düşünülen argon, kripton, ksenon gibi küresel simetriye sahip tek atomlu sıvılar üzerinde denenmiştir. Ancak bu sıvılar için ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanmasına geçmeden, önceki bölümün sonunda belirtilmiş olan bir nokta üzerinde durmak yararlı olacaktır.

(III-4) ve (III-6) denklemleri incelendiğinde sert küre çapı σ 'nın her iki denklemde de ikinci veya üçüncü kuvvete yükseltilerek kullanılmakta olduğu görülecektir. Bu nedenle hesaplanacak ısı iletkenlik katsayılarının sayısal değerleri üzerinde etkisinin büyük olacağı açıktır. Bu nokta gözönünde tutularak sert küre çapının mümkün olan en hassas şekilde saptanması için çalışılmıştır. Bienkowski ve Chao(2) tarafından argon, kripton ve ksenon için deneysel P-V-T verilerinin kuramsal olarak sert küre modelinin geçerli olduğu sonsuz basınca doğru uzatılması ile elde edilen denklemin, sert küre çapı için en uygun sayısal değerleri vereceği düşünülmüştür:

$$a^{1/3} = 0.549058 - 0.010827 T_r \quad (IV-1a)$$

$$a = \pi N \sigma^3 / 6 V_c \quad (IV-1b)$$

Argon, kripton ve ksenon'un sıvı fazdaki ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanması aşığıda anlatıldığı şekilde gerçekleştirilmiştir:

- (1) Verilen şartlarda (basınç ve sıcaklık) sert küre apı σ , (IV-1a) ve (IV-1b) denklemleri ile hesaplanmış, yoğunluk ρ ise, argon için 41, kripton için 42, ksenon için 43 no.lu kaynaklardaki tablolardan alınmıştır.
- (2) Bu değerler (III-5a) - (III-5c) denklemlerinde yerine konularak sert küre sıkıştırılabilme faktörü Z hesaplanmıştır.
- (3) Verilen şartlarda (basınç, sıcaklık) gaz fazı için geçerli ısı iletkenlik katsayısı λ_0 , (III-6) denkleminde bulunmuştur.
- (4) Bulunan λ_0 , Z ve ρ değerleri (III-4) denkleminde yerine konularak sıvının verilen şartlardaki ısı iletkenlik katsayısı hesaplanmıştır.
- (5) Hesaplanan ısı iletkenlik katsayıları argon için 19 ve 45 no.lu, kripton ve ksenon için de 19 no.lu kaynaklarda bulunan deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar 1, 2, 3 no.lu tablo ve şekillerde gösterilmiştir.

Toplam 75 veri noktası için hesaplanan ısı iletkenlik

katsayılarının deneysel verilerden ortalama sapmasının % 2, en büyük hatanın da % 5'ten az olmasının yanısıra deneysel ölçümlerde hatanın yaklaşık % 5 olabileceği gözönünde tutulursa, argon, kripton ve ksenon için geliştirilen yöntemin son derece başarılı olduğu anlaşılabacaktır. Her üç sıvı için ısı iletkenlik katsayıları doygunluk eğrisi boyunca da hesaplanmış ve yine 19 no.lu kaynaktan alınan deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Oldukça yüksek indirgenmiş sıcaklıklara kadar ($T_r \approx 0,9$) hesaplanan değerlerdeki sapmaların yine deneysel hata sınırları içinde kaldığı gözlenmiştir.

Böylece son derece basit ve temel kavramlardan yararlanılarak geliştirilen bu yöntemle, küresel simetrisi olan tek atomlu sıvıların ısı iletkenlik katsayılarının, kritik sıcaklığın hemen altındaki bölgeler ($T_r > 0,9$) dışında sıvı fazın büyük bir bölümünü kapsayan değişik basınç ve sıcaklıklar için deneysel hata sınırları içinde kalan bir duyarlılıkla hesaplanabildiği kanıtlanmış olmaktadır. Bu durumda yöntemin çok atomlu sıvılara da uygulanabilirliğini araştırmanın yerinde olacağı açıktır.

Bu amaçla akla gelen en basit çok atomlu organik sıvı olan metan ele alınmış ve ısı iletkenlik katsayıları aynı yöntemle hesaplanarak 19 no.lu kaynaktan alınan deneysel değerlerle karşılaştırılmıştır. Sıkıştırılmış sıvı için ortalama hatanın % 3'ün üstüne, en büyük hatanın ise % 8'e yükseldiği, doygunluk eğrisi üzerinde de sapmaların daha fazla olduğu gözlenmiştir (Şekil 4 ve Tablo 4 ve 5). Sapmaların az da

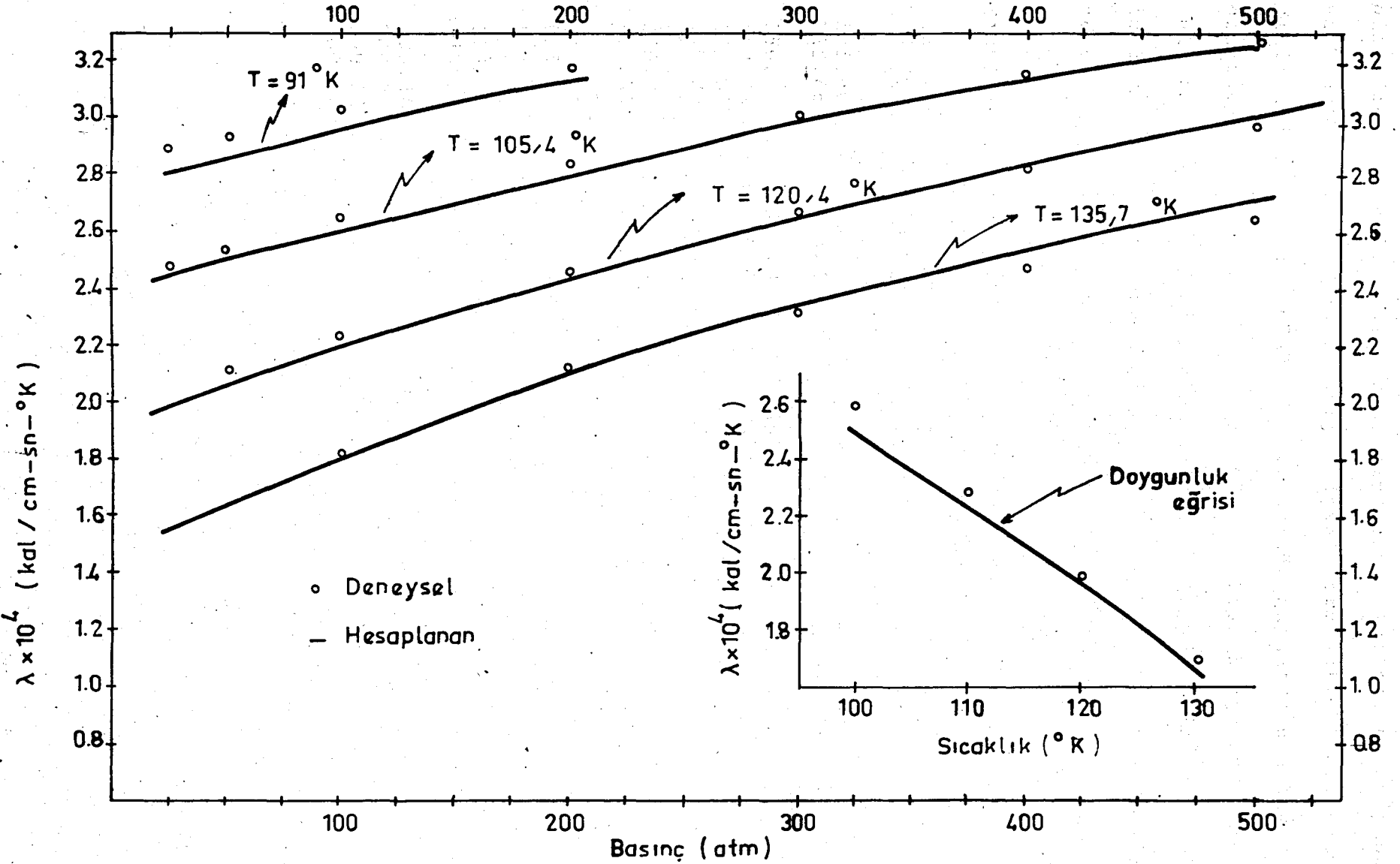
TABLO 1- ARGON İÇİN ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI⁽⁺⁾

Sıcaklık (°K)	Basınç (atm.)	$\lambda \times 10^4$ (kal/sn-cm-°K)		% Hata
		Hesaplanan	Deneysel	
91.27	100.0	2.945	3.022	- 2.54
91.30	51.0	2.850	2.930	- 2.74
91.04	23.9	2.804	2.897	- 3.23
105.35	498.1	3.306	3.282	+ 0.74
105.38	398.8	3.139	3.150	- 0.34
105.41	300.1	2.971	3.005	- 1.15
105.46	200.4	2.782	2.836	- 1.89
105.47	100.3	2.574	2.650	- 2.88
105.49	50.2	2.497	2.544	- 1.83
105.57	25.0	2.440	2.485	- 1.79
120.48	500.8	3.009	2.974	+ 1.16
120.37	400.1	2.837	2.821	+ 0.58
120.30	300.4	2.649	2.660	- 0.40
120.45	200.1	2.436	2.457	- 0.85
120.46	100.1	2.190	2.233	- 1.92
120.30	50.7	2.050	2.107	- 2.71
135.87	500.5	2.723	2.645	+ 3.09
136.04	399.8	2.537	2.475	+ 2.50
134.78	300.1	2.356	2.324	+ 1.39
134.76	200.1	2.113	2.107	+ 0.30
135.78	100.0	1.801	1.816	- 0.84
86.6	2.97	2.884	2.980	- 3.22
87.7	2.97	2.853	2.910	- 1.94
94.3	2.97	2.675	2.750	- 2.72
89.0	23.60	2.857	2.890	- 1.12
91.3	47.90	2.844	2.870	- 0.91
137.5	64.20	1.587	1.663	- 4.59
90.3	96.30	2.962	2.900	+ 2.15
109.7	95.90	2.455	2.450	+ 0.22
124.4	95.90	2.076	2.090	- 0.70

Ortalama Hata = % 1.76

En Büyük Hata = % 4.59

(+) Kesik çizginin üzerinde kalan deneysel değerler 19 no.lu kaynaktan, altında kalanlar ise 45 no.lu kaynaktan alınmıştır.



Şekil (1) — Argon için ısı iletkenlik katsayıları

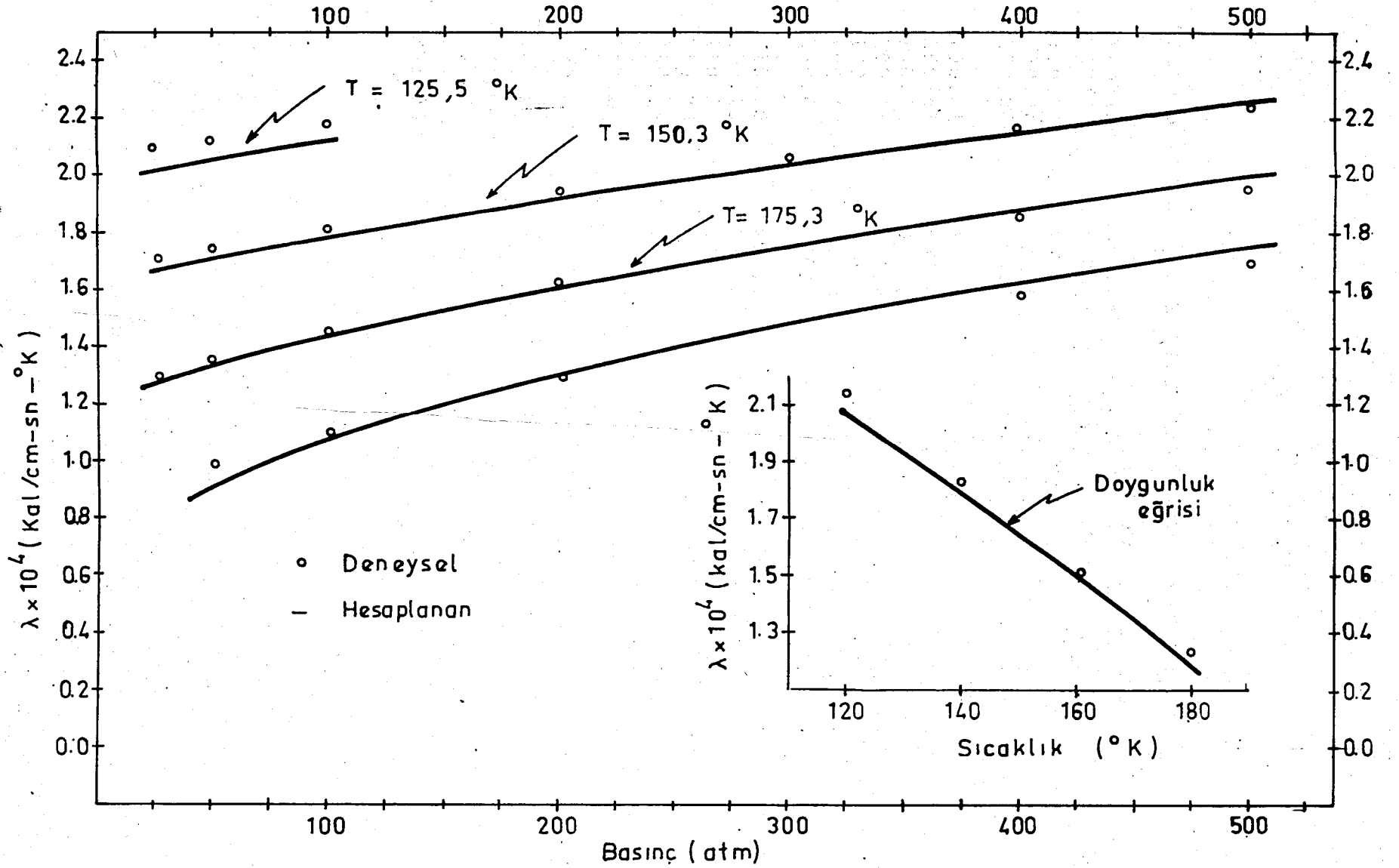
olsa deneysel hata sınırları dışına çıkmasına argon, kripton ve ksenon için söz konusu olmayan içsel serbestlik derecelerin neden olduğu düşünülebilir. Bu tür sapmaların molekülü oluşturan atomların sayısı arttıkça ve küresel simetri bozuldukça artması beklendiğinden, geliştirilen yöntemin çok atomlu sıvılara uygulanabilmesi için bazı değişiklikler yapılması gerektiği görülmektedir.

TABLO 2- KRİPTON İÇİN ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI

Sıcaklık (°K)	Basınç (atm.)	$\lambda \times 10^4$ (kal/sn-cm-°K)		% Hata
		Hesaplanan	Deneysel	
125.45	99.7	2.104	2.180	- 3.47
125.46	50.2	2.043	2.126	- 3.88
125.46	25.2	2.012	2.101	- 4.23
150.32	500.8	2.255	2.238	+ 0.74
150.32	400.8	2.151	2.150	+ 0.07
150.35	300.8	2.033	2.049	- 0.80
150.35	201.4	1.912	1.939	- 1.40
150.35	100.2	1.775	1.810	- 1.93
150.35	50.0	1.699	1.738	- 2.21
150.35	25.5	1.659	1.702	- 2.51
175.25	500.1	1.992	1.960	+ 1.61
175.26	401.5	1.881	1.856	+ 1.36
175.32	200.7	1.608	1.607	+ 0.09
175.34	99.5	1.437	1.443	- 0.43
175.34	51.0	1.311	1.352	- 1.58
175.34	25.5	1.266	1.297	- 2.41
200.28	500.1	1.752	1.697	+ 3.26
200.29	400.8	1.635	1.584	+ 3.21
200.28	200.7	1.323	1.300	+ 1.78
200.28	100.2	1.093	1.103	- 0.93

Ortalama Hata = % 1.95

En Büyük Hata = % 4.23



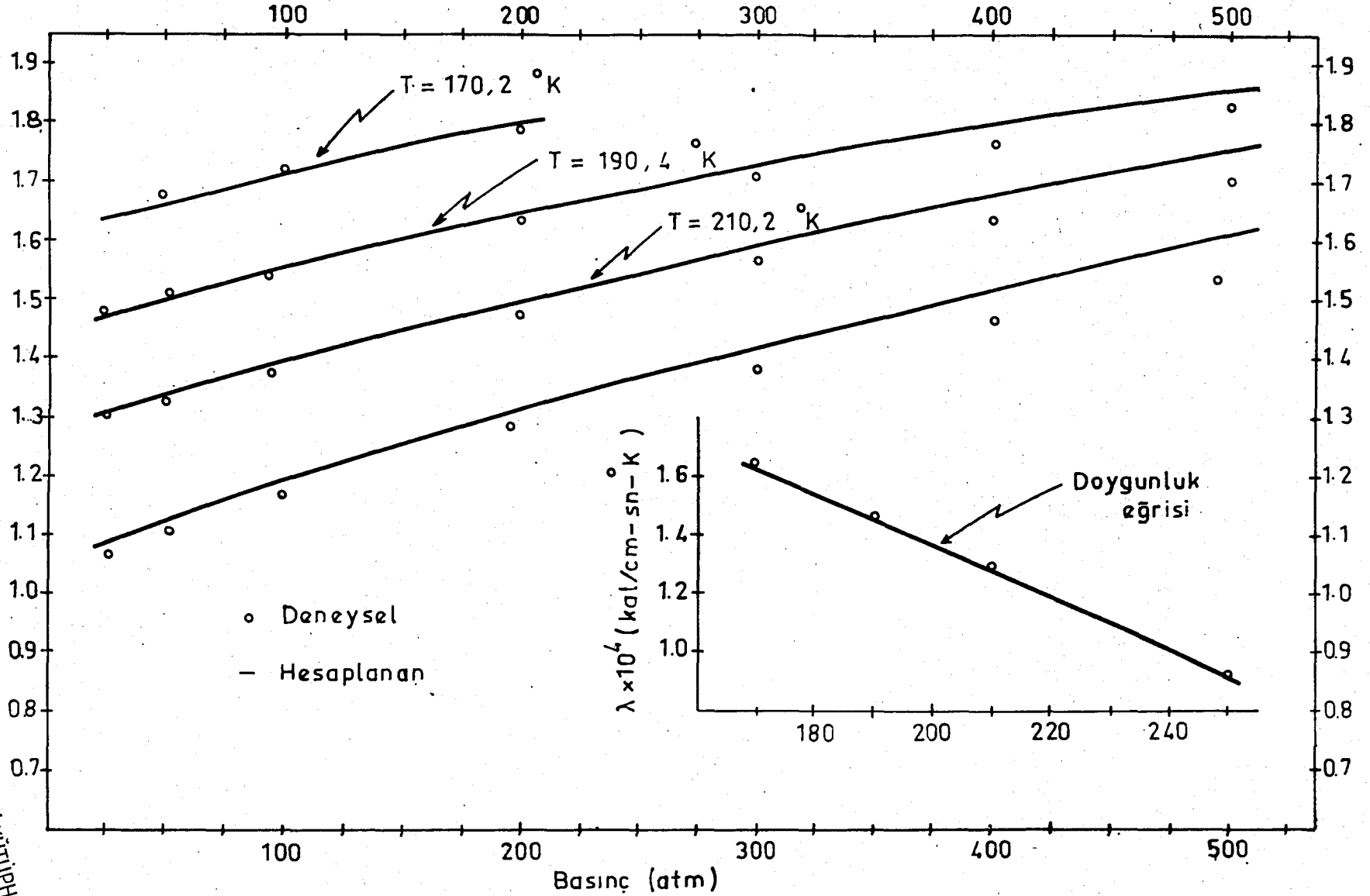
Şekil (2) – Kripton için ısı iletkenlik katsayıları.

TABLO 3- KSENON İÇİN ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI

Sıcaklık (°K)	Basınç (atm.)	$\lambda \times 10^4$ (kal/sn-cm-°K)		% Hata
		Hesaplanan	Deneyssel	
170.24	201.1	1.794	1.789	+ 0.26
170.24	97.4	1.708	1.719	- 0.65
170.24	50.4	1.663	1.682	- 1.13
190.41	495.4	1.851	1.833	+ 0.96
190.41	400.8	1.816	1.773	+ 2.41
190.42	301.8	1.728	1.709	+ 1.12
190.41	201.4	1.645	1.633	+ 0.73
190.42	94.2	1.550	1.545	+ 0.35
190.43	52.9	1.503	1.508	- 0.32
190.44	24.5	1.473	1.481	- 0.54
210.16	499.5	1.761	1.700	+ 3.60
210.16	400.1	1.682	1.636	+ 2.82
210.22	300.1	1.587	1.563	+ 1.56
210.23	200.1	1.499	1.476	+ 1.56
210.21	95.4	1.389	1.374	+ 1.08
210.20	51.2	1.338	1.327	+ 0.82
210.20	25.7	1.307	1.301	+ 0.44
235.04	494.7	1.603	1.536	+ 4.35
235.03	400.5	1.519	1.463	+ 3.86
235.03	300.4	1.415	1.379	+ 2.60
235.02	195.3	1.312	1.287	+ 1.96
235.06	100.2	1.196	1.171	+ 2.12
235.05	51.4	1.126	1.107	+ 1.67
235.08	25.7	1.084	1.068	+ 1.49

Ortalama Hata = % 1.55

En Büyük Hata = % 4.35



Şekil (3)– Ksenon için ısıl iletkenlik katsayıları

TABLO 4- METAN İÇİN ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI

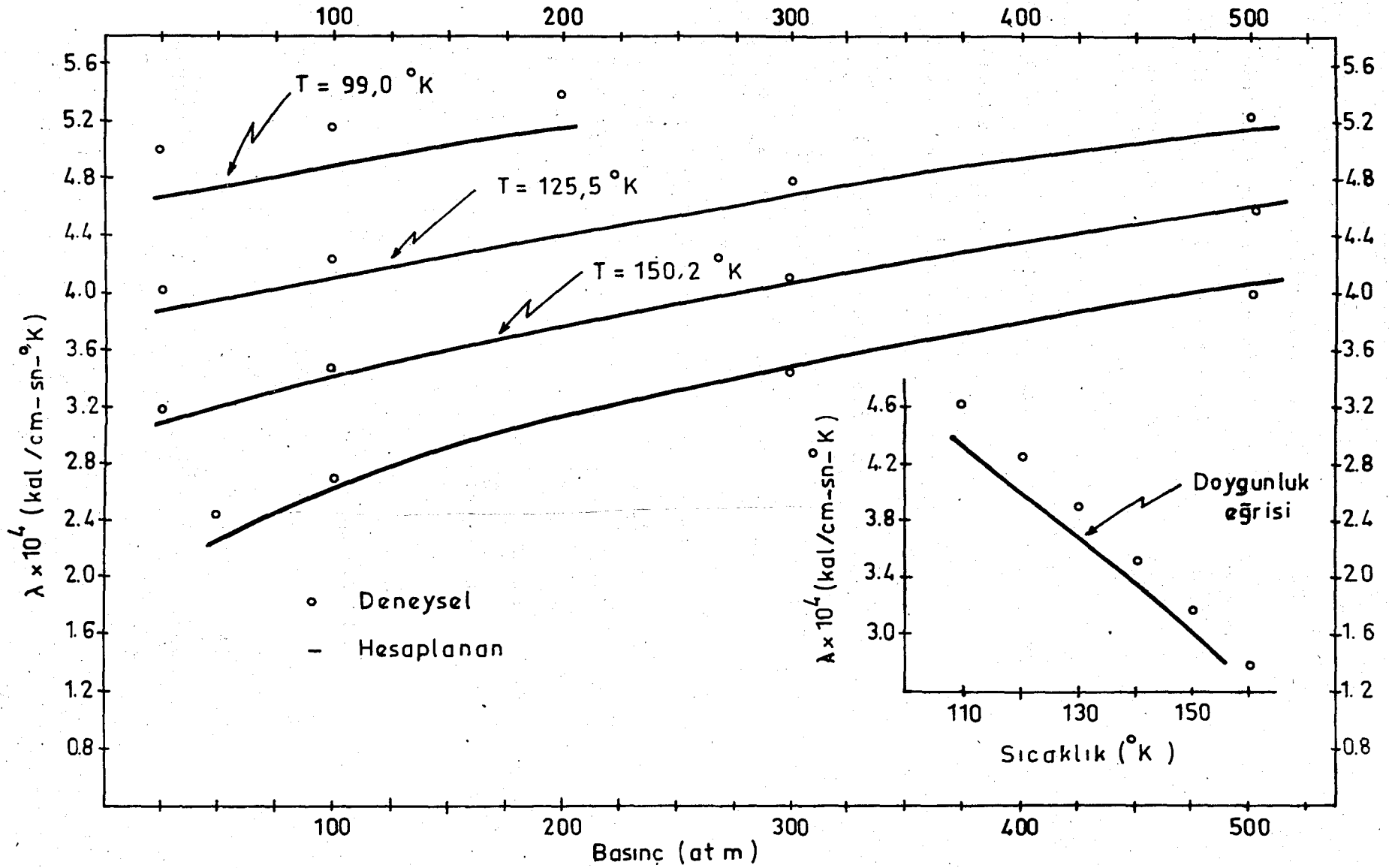
Sıcaklık (°K)	Basınç (atm.)	$\lambda \times 10^4$ (kal/sn-cm-°K)		% Hata
		Hesaplanan	Deneysel	
98.99	200.4	5.150	5.389	- 4.43
99.02	100.0	4.890	5.175	- 5.50
99.01	25.3	4.650	4.999	- 6.98
125.47	500.1	5.166	5.234	- 1.29
125.55	300.1	4.673	4.788	- 2.41
125.55	100.2	4.117	4.260	- 3.34
125.62	24.0	3.883	4.016	- 3.30
150.23	500.8	4.605	4.598	+ 0.16
150.25	300.4	4.060	4.103	- 1.04
150.25	100.0	3.406	3.480	- 2.13
150.25	25.9	3.089	3.176	- 2.73
175.13	500.1	4.082	3.980	+ 2.55
175.13	300.1	3.485	3.452	+ 0.97
175.13	100.0	2.628	2.726	- 3.61
175.13	50.6	2.257	2.456	- 8.08

Ortalama Hata = % 3.23

En Büyük Hata = % 8.08

TABLO 5- DOYGUNLUK EĞRİSİ BOYUNCA ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI

	Sıcaklık (°K)	$\lambda \times 10^4$ (kal/sn-cm-°K)		% Hata
		Hesaplanan	Deneysel	
Argon	100	2.492	2.596	- 4.06
	110	2.224	2.288	- 2.80
	120	1.941	1.989	- 2.41
	130	1.648	1.702	- 3.19
Kripton	120	2.060	2.144	- 3.92
	140	1.775	1.831	- 3.04
	160	1.489	1.525	- 2.38
	180	1.187	1.234	- 3.78
Ksenon	170	1.622	1.652	- 1.80
	190	1.454	1.465	- 0.80
	210	1.281	1.282	- 0.11
	250	0.933	0.932	+ 0.03
Metan	100	4.599	4.972	- 7.50
	120	3.996	4.255	- 6.07
	140	3.359	3.538	- 5.05
	160	2.668	2.821	- 5.41



Şekil (4) Metan için ısı iletkenlik katsayıları

V, ALİFATİK HİDROKARBONLAR

Tek atomlu sıvılar için başarılı olduğu kanıtlanan yöntemin çok atomlu sıvılara da uygulanabilmesi için gerekli olan değişiklikler yapılırken aşağıdaki noktalar gözönünde tutulmalıdır:

(i) Moleküller arası potansiyel fonksiyonu için küresel simetri koşulu ortadan kaldırılmalı, böylece ağır parafinler gibi uzun moleküllerin yanısıra kutupsal olanların da incelenmesi olanağı sağlanmalıdır.

(ii) İçsel serbestlik derecelerinin ısı iletkenlik katsayılarını etkilediği bilindiğine göre bu durumun sayısal değerlere yansıtılmasına çalışılmalıdır.

(iii) Uygulama açısından zorunlu girdi niteliğinde olan sert küre çapının her sıvı için bilinemeyeceği ve ölçülemeyeceği dikkate alınarak bu engel ortadan kaldırılmalıdır.

Yukarıda belirtilen hususları gerçekleştirebilmek için her sıvının ısı iletkenlik katsayısının iki kısımda incelenebileceği düşünülmüştür:

(i) Verilen şartlarda tek atomlu bir sıvı için geçerli olan ısı iletkenlik katsayısı, λ_m , ve

(ii) Verilen şartlarda çok atomlu sıvı ile tek atomlu sıvının ısı iletkenlik katsayıları arasındaki fark, λ_d .

Bu düşünce matematiksel olarak ifade edilecek olursa:

$$\lambda = \lambda_m + \lambda_d \quad (V-1)$$

(V-1) denklemindeki λ_m değerini, sert küre çapı bilindiği takdirde, önceki bölümlerde gösterildiği şekilde kolayca hesaplamak mümkün olacaktır. Ancak her sıvı için sert küre çapının bilinemeyeceği gözönüne alınmış ve karşılaştırmalı haller kanunu uygulanarak bu engelin kolayca aşılabacağı düşünülmüştür. Bu noktayı açıklığa kavuşturmak için önce adı geçen kanunu tanıtmak yararlı olacaktır.

Karşılaştırmalı haller kanunu ilk kez Van der Waals tarafından gazlar için ortaya atılmış, daha sonra Pitzer tarafından sıvılara uygulanmıştır(27). Bu kanuna göre küresel simetriye ve aynı moleküller arası potansiyel fonksiyonuna sahip olan tüm sıvılar aynı şartlarda aynı özellikleri taşırlar. Burada aynı şartlar olarak sıcaklık ve yoğunluğun kritik noktadaki değerlere bölünmesi ile elde edilen indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş yoğunluğun eşit olması kastedilmektedir.

Sıvıların ısı iletkenliğine uygulandığı zaman karşılaştırmalı haller kanunu aşağıdaki gibi ifade edilebilir: Aynı indirgenmiş sıcaklık ve yoğunlukta her sıvının indirgenmiş ısı iletkenliği, başka bir deyişle, o sıcaklık ve yoğunlukta ki ısı iletkenlik katsayısının kritik noktadaki ısı iletkenlik katsayısına oranı, eşit olacaktır. Ancak kritik noktadaki ısı iletkenlik katsayıları birçok sıvı için bilinmemek-

tedir. Bu durum gözönünde tutulup indirgenmiş ısı iletkenlik katsayısı, (III-6) denkleminde yararlanılarak daha uygun bir şekilde tanımlanmıştır(17):

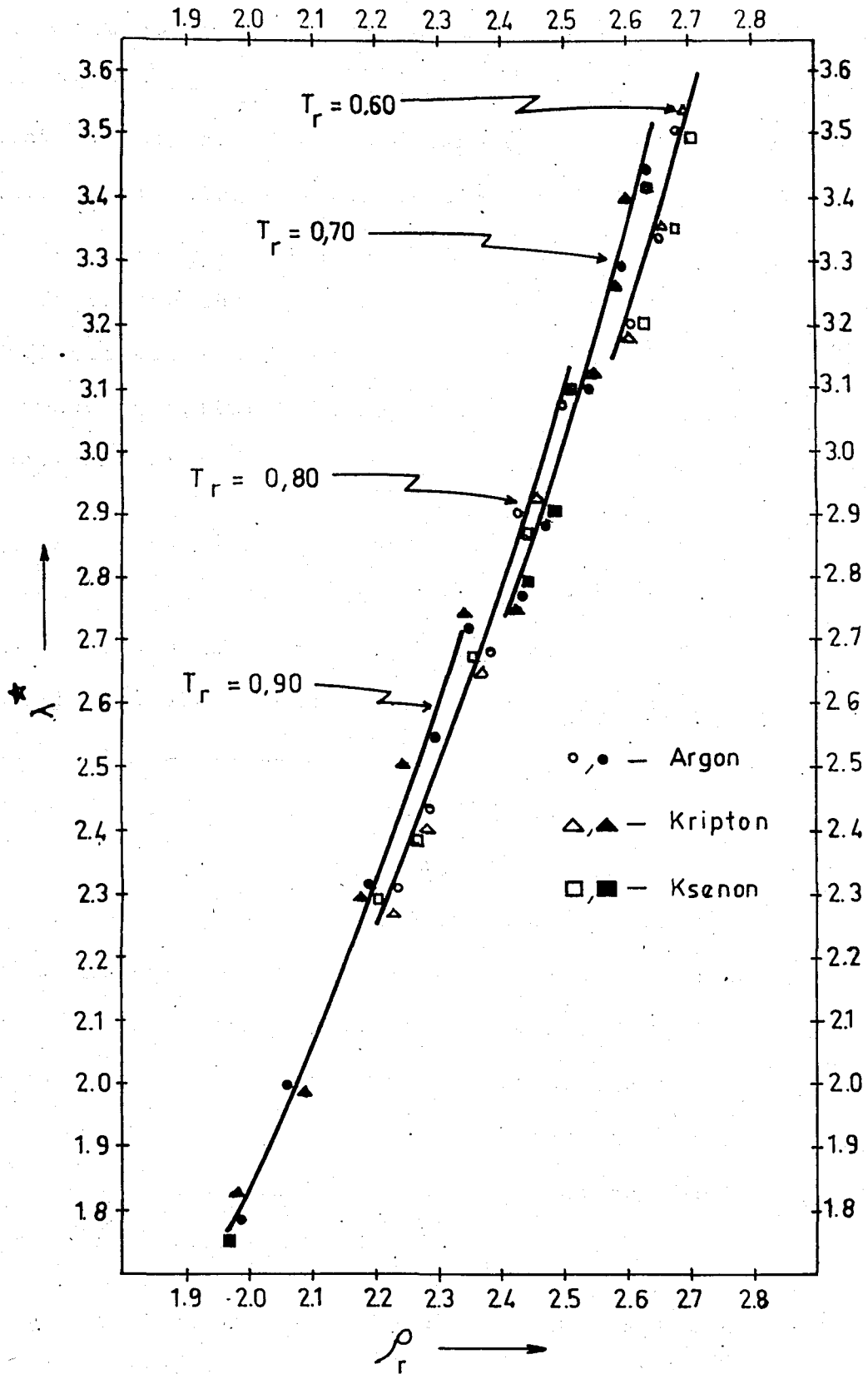
$$\lambda^* = \lambda T_c^{1/6} M^{1/2} P_c^{-2/3} \quad (V-2)$$

Karşılaştırmalı haller kanunu argon, kripton ve ksenon için denenmiş, bu amaçla (V-2) denklemine göre tanımlanan ısı iletkenlik katsayıları indirgenmiş sıcaklık ve indirgenmiş yoğunluğun bir fonksiyonu olarak hesaplanmış ve sonuçlar Şekil (5) de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi her üç sıvı için de aynı indirgenmiş sıcaklık ve yoğunlukta indirgenmiş ısı iletkenlik katsayıları aynıdır. Böylece karşılaştırmalı haller kanununun tek atomlu sıvılar için geçerli olduğu kanıtlanmış olmaktadır. (V-1) denklemi de indirgenmiş değerler ile ifade edilebilir:

$$\lambda^* = \lambda_m^* + \lambda_d^* \quad (V-3)$$

λ_m^* terimi söz konusu sıvı ne olursa olsun aynı indirgenmiş sıcaklık ve yoğunlukta sert küre çapı bilinen tek atomlu bir sıvının ısı iletkenlik katsayısına eşit olacaktır. Böylece her sıvı için sert küre çapının bilinmesine gerek kalmayacağı açıktır.

(V-3) denklemindeki ikinci terim olan λ_d^* ise sıcaklık ve yoğunluğun yanısıra sıvının moleküller arası potansiyel fonksiyonu, taşıdığı atomların sayısı ve cinsi, varsa elektrik yükünün dağılımı, serbestlik derecelerinin sayısı gibi çeşit-



Şekil (5) - Ar, Kr, Xe için λ^* 'nin ρ_r ve T_r ile değişmesi

li etkenlere bağılıdır. Bu etkenlerin tümünün her sıvı için söz konusu olamayacağına dikkat edilirse, λ_d^* için genel bir denklem bulmanın zorluğu ortaya çıkacaktır. Bu nedenle sıvıların mevcut olan sınıflandırılmalarına bağlı kalınarak, her sınıf için λ_d^* terimini ayrı olarak incelemenin yerinde olacağı düşünülmüştür. Özellikle organik sıvılar için bu tür sınıflandırmaların öteden beri yapıldığı bilinmektedir. Bu çalışmada λ_d^* alifatik hidrokarbonlar için aşağıdaki yöntemle incelenmiştir:

Alifatik hidrokarbonları da parafinler, olefinler, di-olefinler gibi alt sınıflara ayırma olanağı vardır. Bu alt sınıfların tümü de taşıdıkları karbon sayısına göre birer homolog dizi oluşturmaktadırlar. Başka bir deyişle, bunların ısı iletkenlik, ısınma ısısı, kaynama noktası gibi çeşitli fiziksel özelliklerinin molekül ağırlığına, dolayısı ile karbon sayısına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Bu nedenle λ_d^* 'yi de karbon sayısına göre ifade etme olanağını araştırmakta yarar görülmüştür. Çalışmanın bu aşamasında ampirik bir yola başvurulmasına karar verilmiştir. Bu durumda kullanılacak deneysel verilerin sayısal sonuçlar üzerindeki etkisi büyük olacağından mevcut tüm yoğunluk ve ısı iletkenlik katsayı verilerini titizlikle inceleyerek en uyumlu ve doğru olanlarını kullanmak yerinde olacaktır.

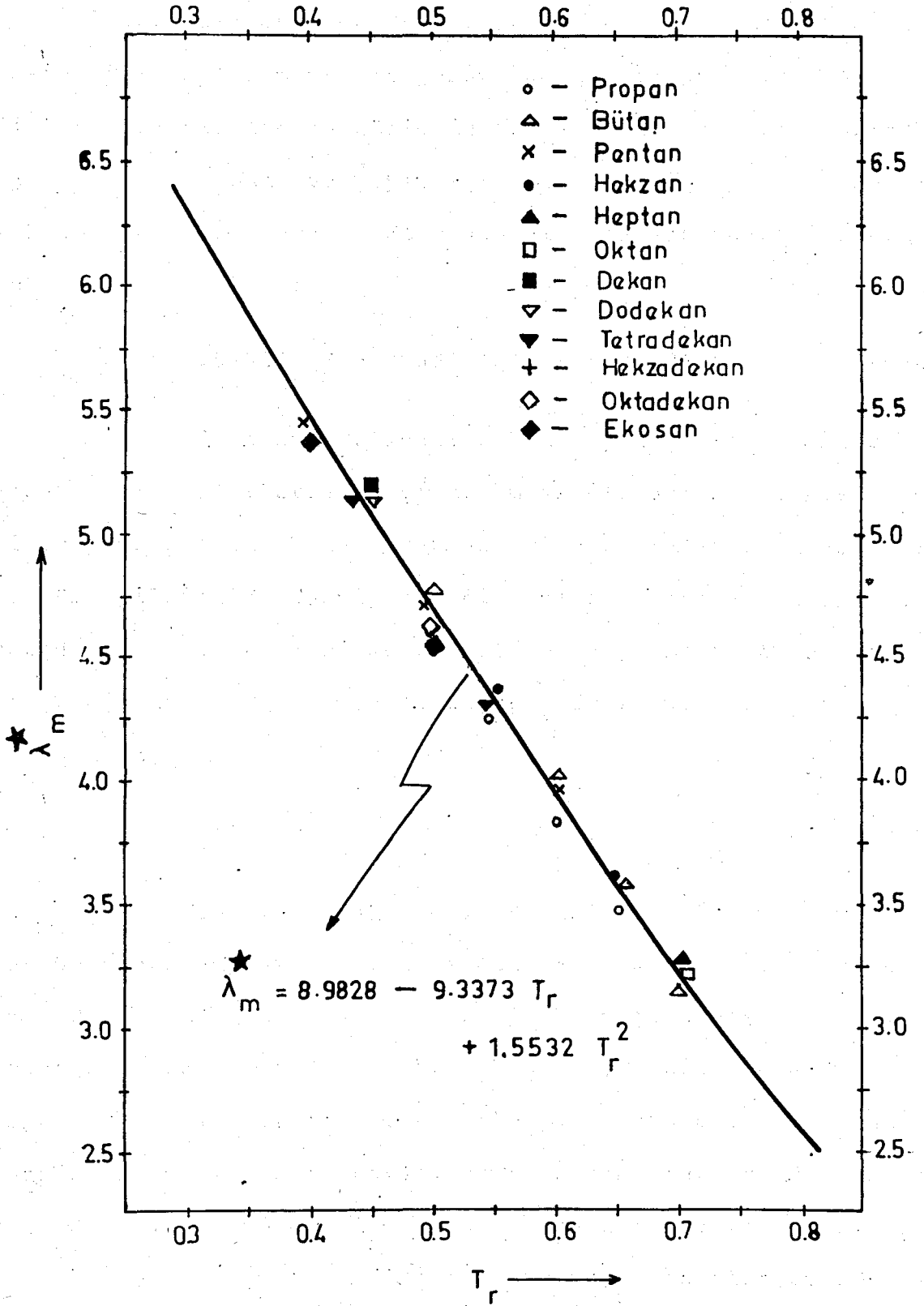
Isı iletkenlik katsayılarının araştırıcından araştırıcıya sapmalar gösterdiği ve deneysel hata payının % 10'a kadar yükselebildiği daha önce de belirtilmişti. Bu çalışmada

ESDU(*) tarafından çok geniş ve titiz bir yayın taraması sonucunda derlenen verilerin kullanılmasına karar verilmiş ve sıvı alifatik hidrokarbonların atmosferik basınçtaki ısı iletkenlik katsayılarını içeren 75003 ve 75009 no.lu ESDU yayınlarından yararlanılmıştır. Propandan oktadekana kadar normal parafinlerin atmosferik basınçtaki yoğunluk verileri içinde 3 no.lu kaynağın en uygun olacağı düşünülmüştür.

Gerekli veriler derlendikten sonra (V-3) denklemi içindeki λ_m^* değerleri önceki bölümde anlatıldığı şekilde hesaplanıp deneysel λ^* değerlerinden çıkarılarak λ_d^* değerleri bulunabilecektir. Daha sonra elde edilen bu değerler ile karbon sayısı arasında bir bağlantı kurulması olanağı incelenecektir. Ancak indirgenmiş değerlerin hesaplanabilmesi her sıvı için kritik noktadaki sıcaklık, basınç ve yoğunluğun bilinmesini gerektirmektedir. Bunlardan ilk ikisi için oldukça güvenilir veriler bulunmasına karşın yoğunluk verileri güvenilir nite-likte olmaktan uzaktır. Bu nedenle kritik hacımların Lydersen tarafından önerilen yöntemle(33) hesaplanması uygun görülmüştür. Kritik noktadaki sıcaklık, basınç ve hacim için bu çalışmada kullanılan sayısal değerler Ek-1'de verilmiştir.

Lydersen yöntemi ile hesaplanan kritik hacımlar kullanılarak bulunan λ_m^* değerlerinin indirgenmiş sıcaklıkla değişmesinin propandan oktadekana kadar tüm normal parafinler için aynı denklemle ifade edilebileceği Şekil 6'dan anlaşılmaktadır.

(*) Engineering Sciences Data Unit



Şekil (6) - n-Parafinler için λ_m 'nin T_r ile değışmesi

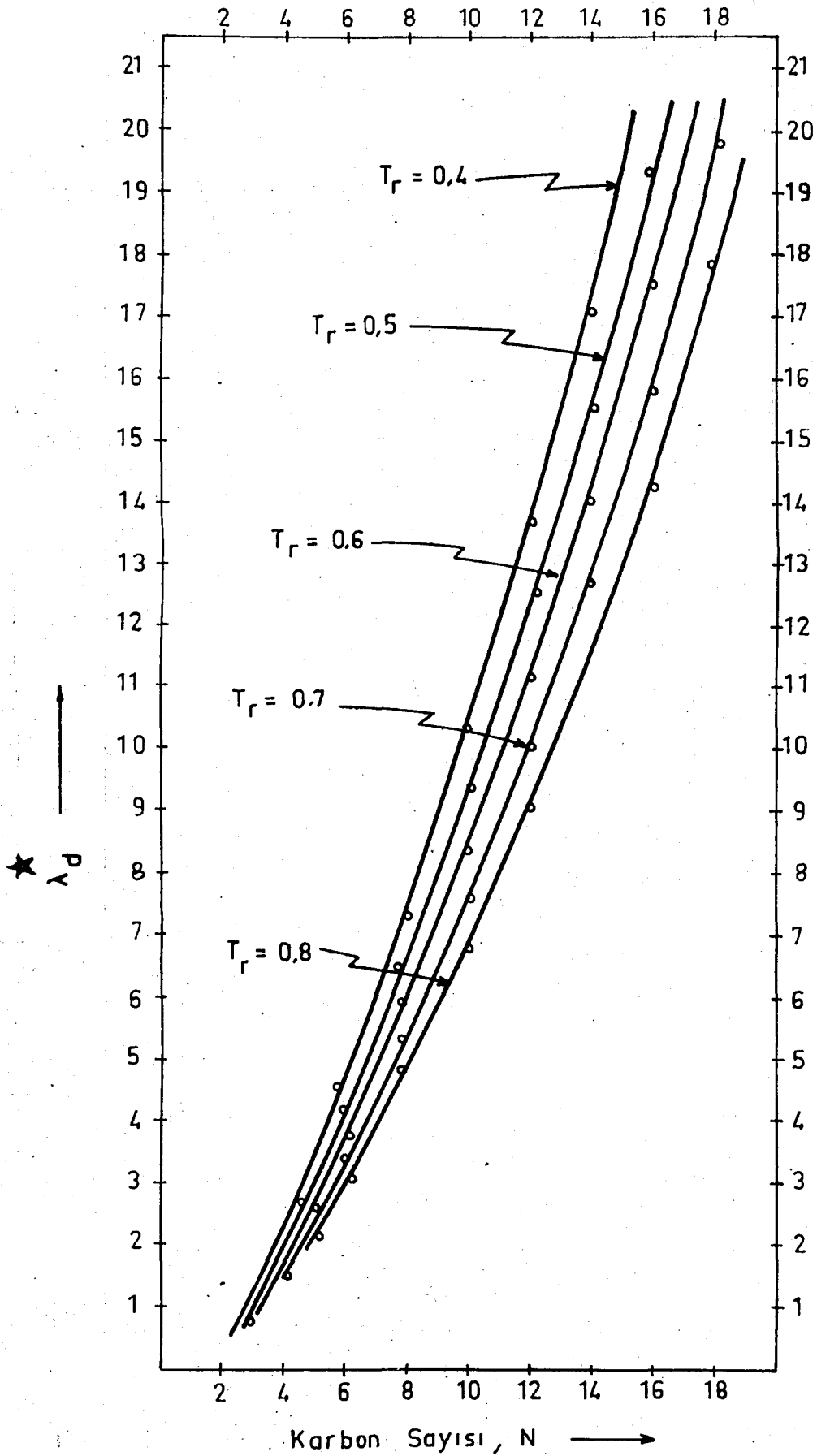
Her alifatik hidrokarbon için istenen duyarlılıkta yoğunluk verilerinin bulunamayacağı gözönünde tutularak normal parafinler için yapılan bu gözlemin tüm alifatik hidrokarbonlar için geçerli olduğu varsayılmış ve λ_m^* ile indirgenmiş sıcaklık arasında en küçük kareler yöntemi ile aşağıdaki ilişki kurulmuştur:

$$\lambda_m^* = 1.55325 T_r^2 - 9.33731 T_r + 8.98284 \quad (V-4)$$

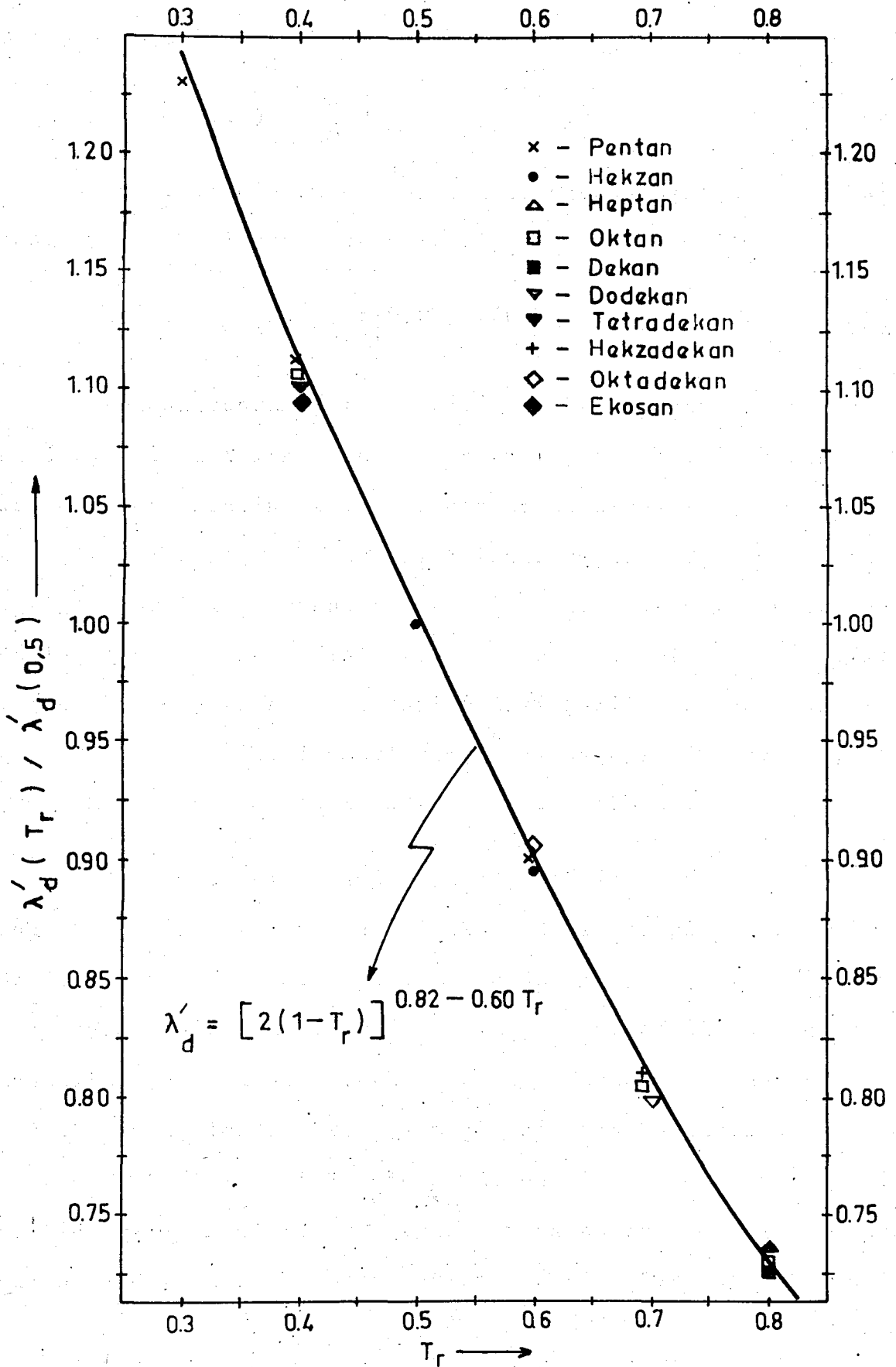
(V-4) denklemi kullanılarak hesaplanan λ_m^* değerlerinin deneysel λ^* değerlerinden çıkarılması ile bulunan λ_d^* değerleri propandan oktadekana kadar normal parafinler için Şekil 7' de gösterilmiştir. Tahmin edildiği gibi λ_d^* karbon sayısı ile düzgün bir şekilde değişmektedir. Bunun yanısıra λ_d^* 'nin indirgenmiş sıcaklığa da bağlı olduğu görülmektedir. Matematiksel olarak:

$$\lambda_d^* = \lambda_d^* (N, T_r) \quad (V-5)$$

λ_d^* teriminin sıcaklık ile değişmesini karbon sayısından bağımsız olarak inceleyebilmek için şu yola başvurulmuştur: Her normal parafin için, değişik indirgenmiş sıcaklıklarda hesaplanan λ_d^* değerlerinin $T_r = 0.5$ için bulunmuş olan değerlere bölünmesi ile elde edilen boyutsuz sayıların indirgenmiş sıcaklığın bir fonksiyonu olup olmadığı araştırılmıştır. Şekil 8'de görüldüğü gibi pentandan oktadekana kadar tüm normal parafinler için hesaplanan boyutsuz sayılar aynı eğri üzerine düşmüştür. Bu durumda λ_d^* aşağıdaki gibi ifade edile-



Şekil (7) - n - Parafinler için λ_d^* 'nin N ve T_r ile değişmesi



Şekil (8) - λ'_d 'nin T_r ile değişmesi

bilecektir:

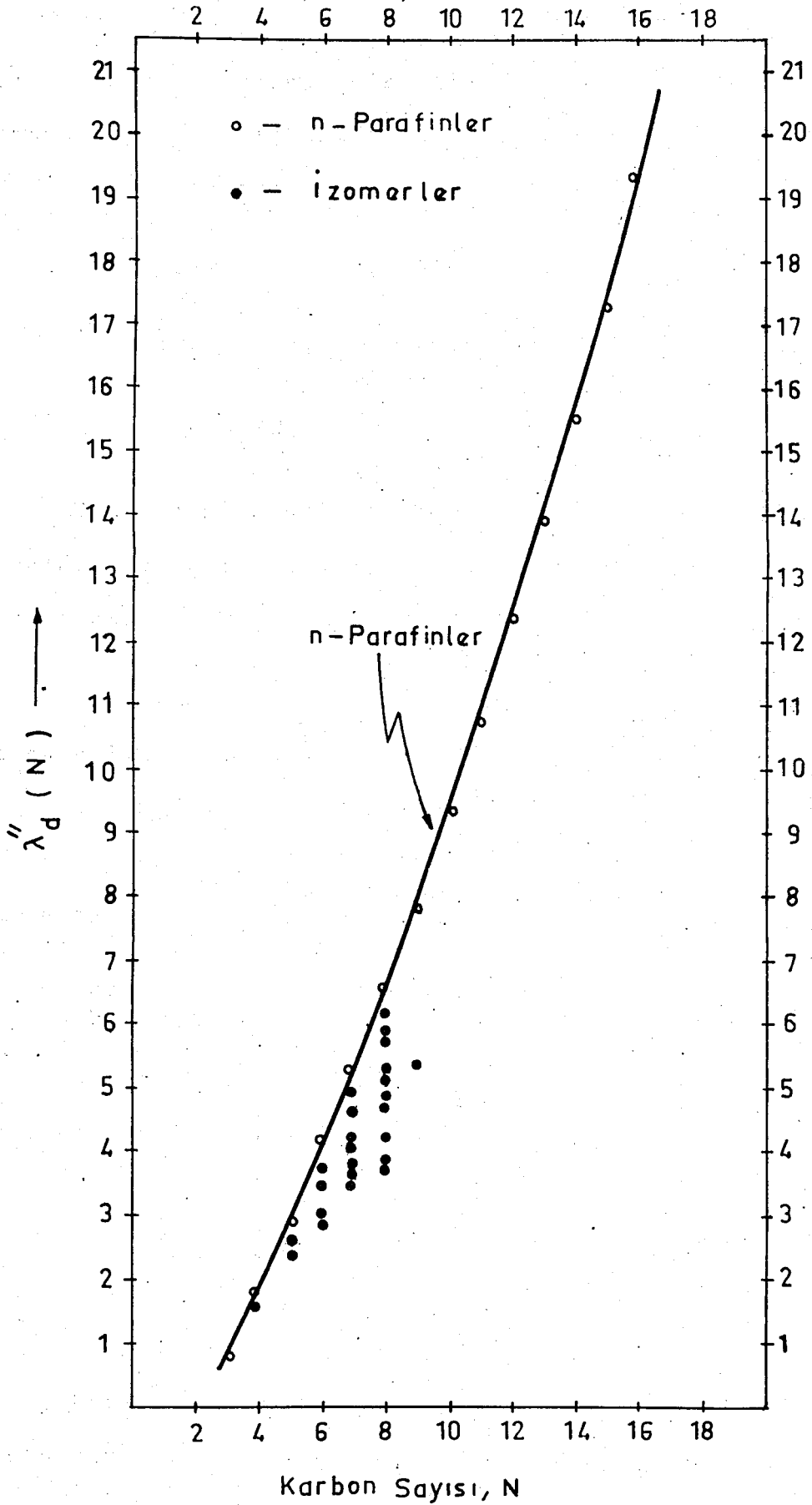
$$\lambda_d^* = \lambda_d'(T_r) \cdot \lambda_d''(N) \quad (V-6)$$

$\lambda_d'(T_r)$ için birkaç deneme sonucunda aşağıdaki fonksiyonun yeterli olduğu saptanmıştır:

$$\lambda_d'(T_r) = |2(1-T_r)|^{0.82-0.60 T_r} \quad (V-7)$$

Bundan sonra $\lambda_d''(N)$ terimi ile karbon sayısı arasındaki ilişkiyi saptamak amacı ile normal parafinlerin dışında kalan diğer parafinler için indirgenmiş sıcaklık sabit tutularak ($T_r = 0.5$) λ_d^* değerleri hesaplanmıştır. $T_r = 0.5$ için $\lambda_d'(T_r)$ teriminin sayısal değeri bire eşit olacağından bu değerler aynı zamanda $\lambda_d''(N)$ terimin değerleri olacaktır. $\lambda_d''(N)$ ile karbon sayısı N arasındaki ilişki Şekil 9'da gösterilmiştir. Görüldüğü gibi izomerlerin $\lambda_d''(N)$ değerleri karbon sayısı aynı olan normal parafinlere göre daha düşüktür.

Karbon zincirindeki yapı değişikliklerinin kaynama noktası, ısınma ısısı gibi fiziksel özellikleri etkilediği öteden beri bilinmektedir. Bu durumda $\lambda_d''(N)$ değerleri ile karbon sayısı arasında geçerli bir ilişki kurulabilmesi için izomerlere ait değerlere bir düzeltme faktörü bulunması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu amaçla hidrokarbonların kritik noktadaki özellikleri üzerinde karbon zincirindeki yapı değişikliklerinin etkisini yansıtan bir parametre olan Wiener sayısından(34) yararlanılması düşünülmüştür. Gerçekten de bu



Şekil (9) — Parafinler için λ_d'' 'nin N ile değişmesi

sayı ile $\lambda_d''(N)$ arasında bir ilişki olduğu Şekil 10'dan anlaşılmaktadır. Bu ilişkinin denklemi de en küçük kareler yöntemi ile saptanmıştır:

$$\phi' = 4.1146 \eta^2 + 0.5606\eta \quad (V-8a)$$

$$\phi' = 1 - |\lambda_d''(N)|_I / |\lambda_d''(N)|_N \quad (V-8b)$$

$$\eta = 1 - W_I / W_N \quad (V-8c)$$

Yukarıdaki denklemlerde W Wiener sayısını, N ve I alt-simgeleri ise normal parafin ile izomerine ait değerleri göstermektedir.

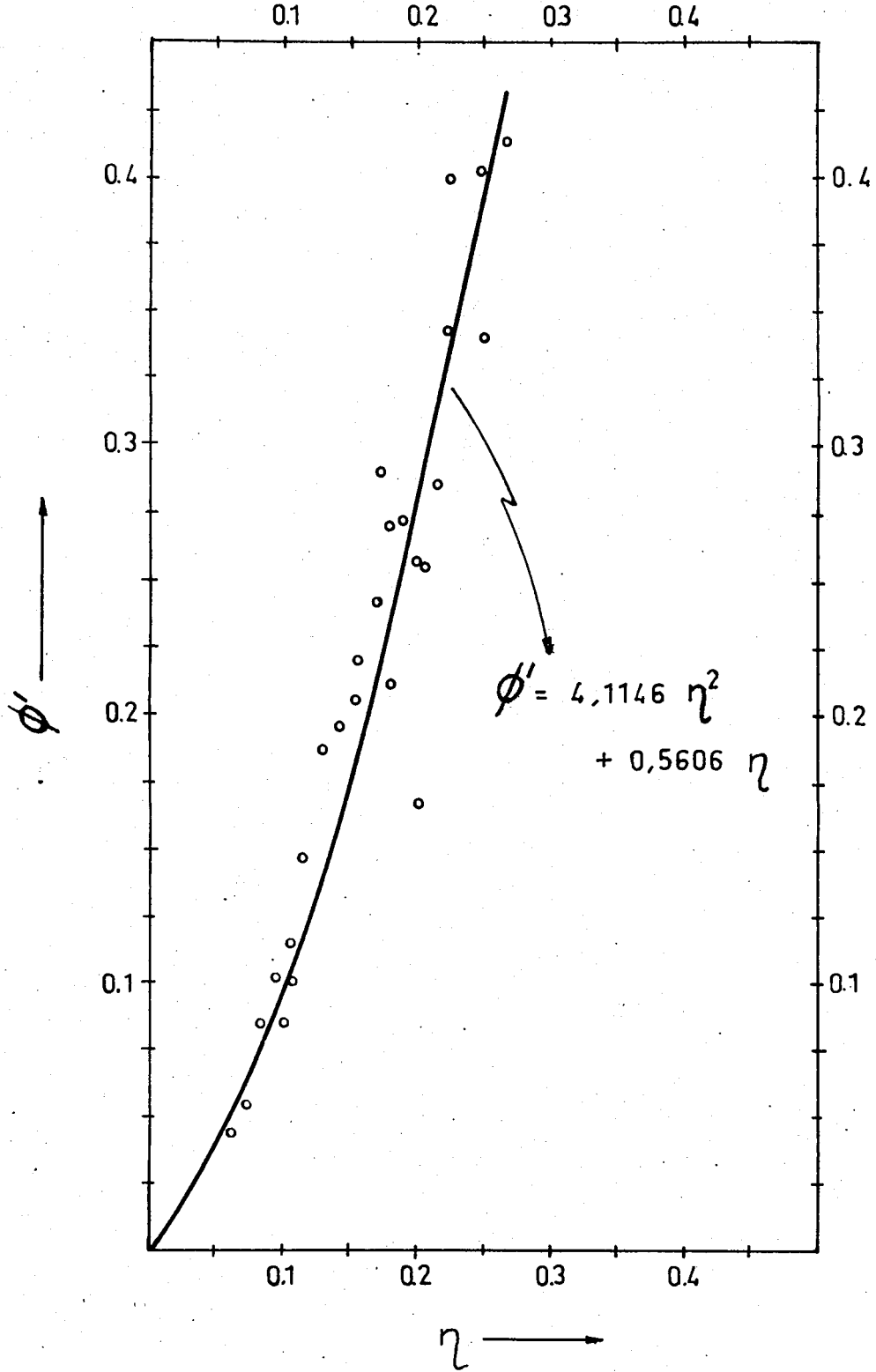
İzomerlere ait değerler gerekli düzeltme faktörleri ile çarpıldıktan sonra tüm parafinler için $\lambda_d''(N)$ 'nin karbon sayısı ile düzgün bir şekilde değiştiği gözlenmiştir (Şekil 11). Bu ilişkinin en küçük kareler yöntemi ile saptanan denklemi aşağıda gösterilmiştir:

$$\lambda_d''(N) = 0.00206 N^3 - 0.01536 N^2 + 1.0848N - 2.34561 \quad (V-9)$$

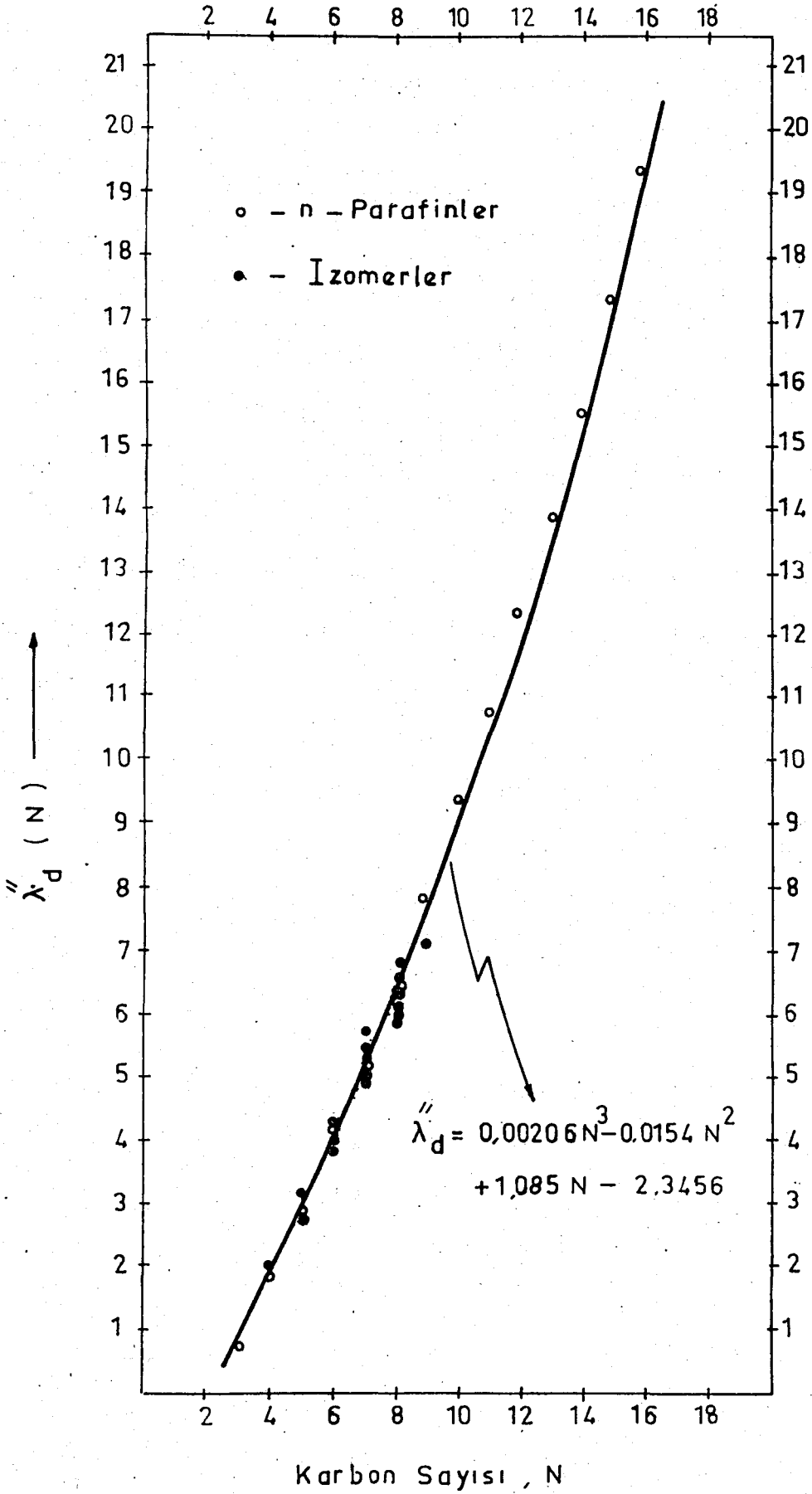
Sonuç olarak, parafinler için λ_d^* 'nin aşağıdaki gibi ifade edilebileceği anlaşılmaktadır:

$$\lambda_d^* = (0.00206N^3 - 0.01536N^2 + 1.0848N - 2.34561) \times (1-\phi') \times |2(1-T_r)|^{0.82-0.60 T_r} \quad (V-10)$$

Olefinler ve diolefinler için λ_d ile indirgenmiş sıcaklık ve karbon sayısı arasındaki ilişkinin parafinler ile aynı olduğu varsayılırsa, (V-10) denklemi bunlara da uygulanabile-



Şekil (10) - λ_d ile Wiener sayısı arasındaki ilişki



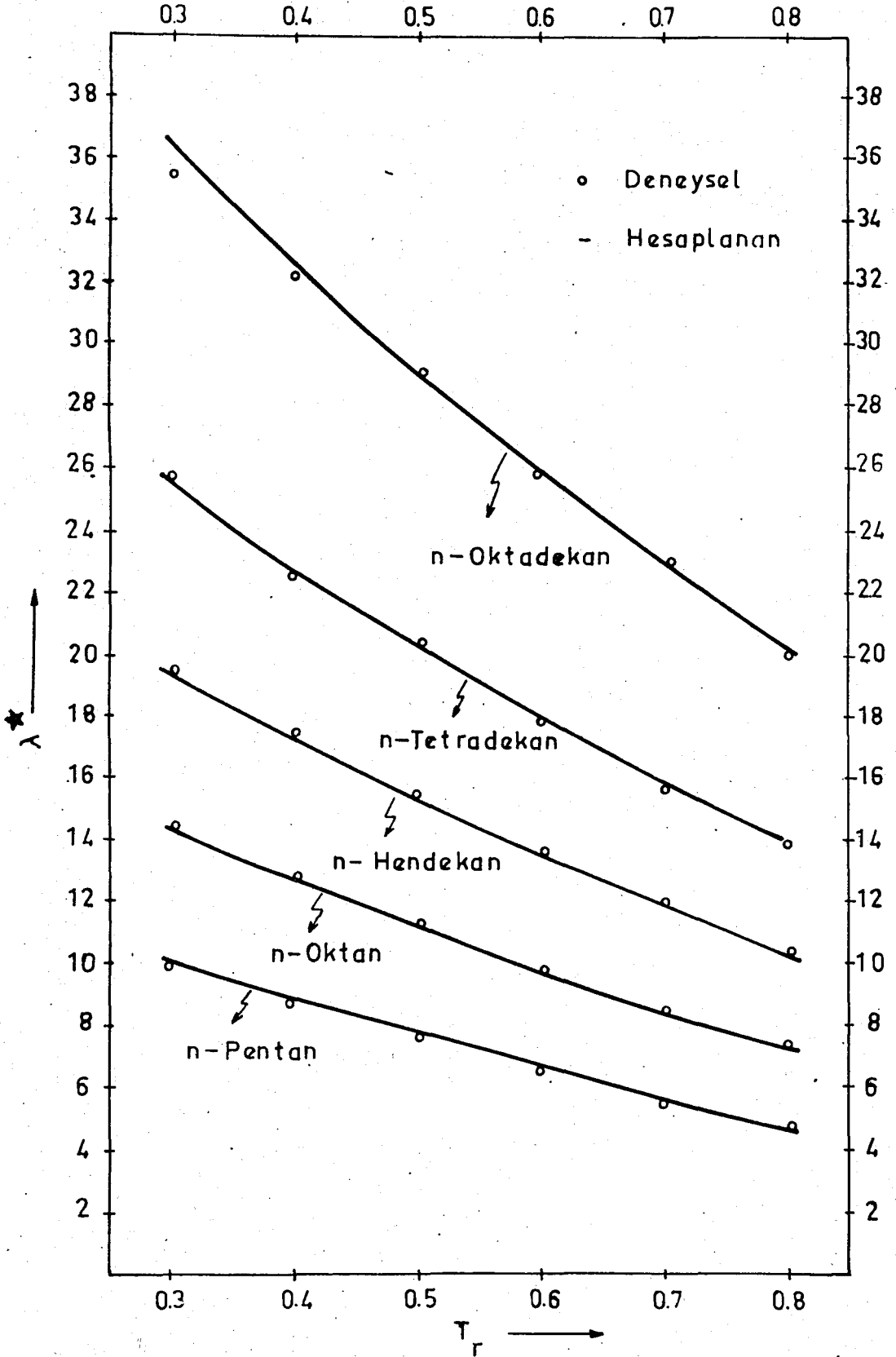
Şekil (11) - Parafinler için λ''_d 'nin N ile değişmesi

cektir. Çift karbon-karbon bağının fiziksel özellikler üzerindeki etkisi giderek azalacağından, bu varsayım özellikle moleküldeki karbon sayısı arttıkça geçerli olacaktır. Ancak doğru sayısal değerlerin bulunabilmesi için λ_d^* (V-10) denklemi ile hesaplanırken söz konusu olefin veya diolefine ait kritik sabitlerin kullanılması gerekmektedir. Örneğin penten-1 için λ_d^* , aşağıdaki gibi hesaplanmalıdır:

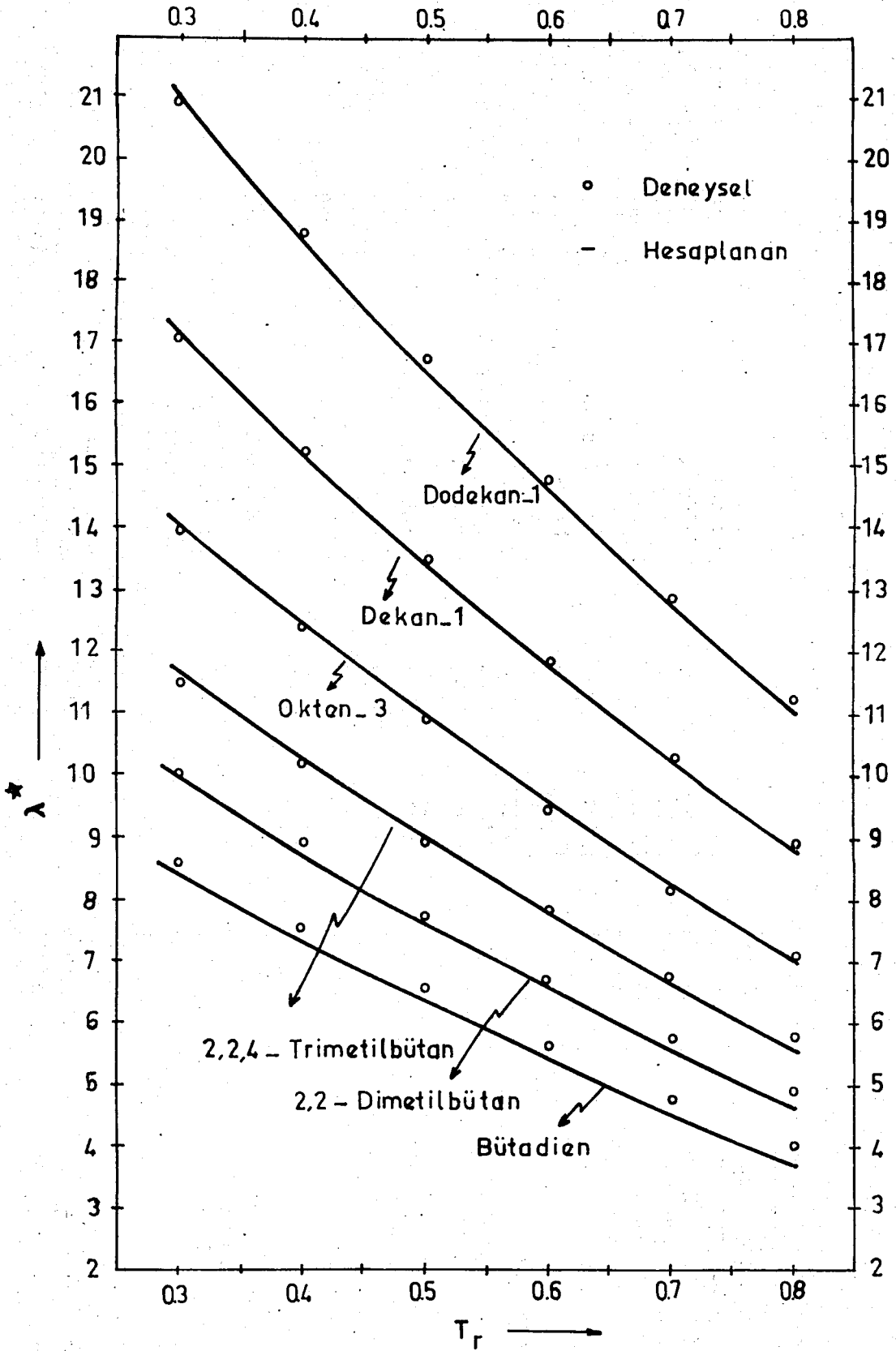
$$(\lambda_d^*)_{\text{Penten}} = (\lambda_d^*)_{\text{Pentan}} \times \left| \frac{M^{1/2} T_c^{1/6}}{P_c^{2/3}} \right|_{\text{Penten}} \times \left| \frac{P_c^{2/3}}{M^{1/2} T_c^{1/6}} \right|_{\text{Pentan}} \quad (\text{V-11})$$

(V-3), (V-4) ve (V-10) denklemleri kullanılarak 46 parafin, 21 olefin ve 2 diolefin için ısı iletkenlik katsayıları normal donma ve kaynama noktaları arasındaki sıcaklıklar için hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. Toplam 359 veri noktası için ortalama hatanın % 1.3, en büyük hatanın ise % 5.7 olduğu saptanmıştır. Sonuçlar 6-9 no.lu tablolarda gösterilmiş, ayrıca seçilen bazı sıvılar için deneysel veriler ile hesaplanan değerler 12 ve 13 no.lu şekillerde karşılaştırılmıştır.

Tabloların ve şekillerin incelenmesinden anlaşılacağı gibi atmosferik basınçta alifatik hidrokarbonların ısı iletkenlik katsayıları yalnız donma ($T_r \approx 0.4$) ve kaynama ($T_r \approx 0.70$) noktaları arasında değil, 0.3 ile 0.8 arasındaki tüm indirgenmiş sıcaklıklar için deneysel hata sınırları içinde kalan bir duyarlılıkla hesaplanabilmektedir. Bu da ısı iletkenlik katsayıları ile karbon sayısı ve indirgenmiş sıcaklık arasında çok başarılı bir bağıntı geliştirilmiş olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil (12) Hesaplanan λ^* ların deneysel verilerle karşılaştırılması



Şekil (13) - Hesaplanan λ^* ' ların deneysel verilerle karşılaştırılması

TABLO 6- ALİFATİK HİDROKARBONLARIN İNDİRGENMİŞ ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI ($T_r = 0.4$)

	Hesaplanan	Deneysel	% Hata		Hesaplanan	Deneysel	% Hata
Propan	6.415	6.344	+1.12	n-Hendekan	17.138	17.412	-1.57
n-Bütan	7.586	7.475	+1.48	n-Dodekan	18.861	19.177	-1.65
2-Metilpropan	7.383	7.298	+1.16	n-Tridekan	20.715	20.810	-0.46
n-Pentan	8.778	8.725	+0.60	n-Tetradekan	22.714	22.560	+0.68
2-Metilbütan	8.459	8.384	+0.89	n-Pentadekan	24.870	24.523	+1.42
Neopentan	7.870	8.168	-3.65	n-Hekzadekan	27.199	26.747	+1.69
n-Hekzan	10.004	10.127	-1.21	n-Heptadekan	29.715	29.202	+1.75
2-Metilpentan	9.652	9.719	-0.69	n-Oktadekan	32.429	32.131	+0.93
3-Metilpentan	9.473	9.422	+0.54	n-Nonadekan	35.357	35.149	+0.59
2,3-Dimetilbütan	9.026	8.753	+3.12	n-Ekosan	38.494	36.422	+5.68
2,2-Dimetilbütan	8.757	8.899	-1.60				
n-Heptan	11.279	11.367	-0.77	Propen	6.346	6.471	-1.93
2-Metilheksan	10.926	11.036	-0.99	Büten-1	7.468	7.481	-0.17
3-Metilheksan	10.659	10.674	-0.13	Büten-2	7.436	7.192	+3.33
2,2-Dimetilpentan	9.941	10.091	-1.49	İsobüten	7.241	7.051	+2.76
2,3-Dimetilpentan	9.941	9.740	+2.07	Penten-1	8.615	8.595	+0.22
2,4-Dimetilpentan	10.330	10.188	+1.39	Penten-2	8.571	8.375	+2.35
3,3-Dimetilpentan	9.492	9.646	-1.60	3-Metil büten-1	8.336	8.314	+0.27
2,2,3-Trimetilbütan	8.982	9.327	-3.70	Hekzen-1	9.754	9.780	-0.26
n-Oktan	12.616	12.762	-1.15	Hekzen-2	9.675	9.515	+1.68
2-Metilheptan	12.274	12.415	-1.13	Hekzen-3	9.682	9.532	+1.57
3-Metilheptan	11.970	12.016	-0.38	4-Metilpenten-1	9.415	9.360	+0.58
4-Metilheptan	11.852	11.910	-0.49	Hepten-1	11.072	11.085	-0.12
2,2-Dimetilheksan	11.297	11.233	+0.58	Hepten-3	11.091	11.075	+0.14
2,4-Dimetilheksan	11.297	11.130	+1.47	Okten-1	12.311	12.334	-0.19
2,3-Dimetilheksan	11.137	10.961	+1.60	Okten-3	12.405	12.397	+0.07
3,3-Dimetilheksan	10.609	10.879	-2.48	Nonen-1	13.889	13.911	-0.16
2,5-Dimetilheksan	11.596	11.362	+2.06	Deken-1	15.159	15.259	-0.66
3,4-Dimetilheksan	10.793	10.730	+0.58	Hendeken-1	16.944	17.091	-0.86
2,2,3-Trimetilpentan	9.788	9.785	+0.03	Dodeken-1	18.630	18.746	-0.62
2,2,4-Trimetilpentan	10.215	10.212	+0.02	Trideken-1	20.738	20.806	-0.32
2,3,4-Trimetilpentan	10.215	9.793	+4.31	Tetradeken-1	23.047	22.916	+0.57
2,3,3-Trimetilpentan	9.560	9.600	-0.42				
n-Nonan	14.029	14.168	-0.98	Bütadien	7.345	7.554	2.76
2,2,5-Trimetilheksan	11.971	11.463	+4.43	İsopren	8.160	8.023	1.70
n-Dekan	15.532	15.848	-2.00				

Ortalama Hata = % 1.30

En Büyük Hata = % 5.68

TABLO 7- ALİFATİK HİDROKARBONLARIN İNDİRGENMİŞ ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI ($T_r = 0.5$)

	Hesaplanan	Deneysel	% Hata		Hesaplanan	Deneysel	% Hata
Propan	5.526	5.456	+0.60	n-Dodekan	16.726	17.076	-2.05
n-Bütan	6.582	6.495	+1.34	n-Tridekan	18.394	18.580	-1.00
2-Metilpropan	6.399	6.342	+0.92	n-Tetradekan	20.192	20.189	+0.02
n-Pentan	7.655	7.606	+0.64	n-Pentadekan	22.133	21.994	+0.63
İsobütan	7.368	7.308	+0.81	n-Hekzadekan	24.228	24.039	+0.79
Neopentan	6.838	7.120	-3.97	n-Heptadekan	26.491	26.289	+0.77
n-Hekzan	8.758	8.856	-1.11	n-Oktadekan	28.933	28.963	-0.10
2-Metilpentan	8.441	8.499	-0.68	n-Nonadekan	31.567	31.719	-0.48
3-Metilpentan	8.280	8.240	+0.49	n-Ekosan	34.389	32.893	+4.55
2,2-Dimetilbütan	7.636	7.782	-1.88	Propen	5.467	5.606	-2.48
2,3-Dimetilbütan	7.878	7.655	+2.92	Büten-1	6.477	6.500	-0.37
n-Heptan	9.905	9.972	-0.66	Büten-2	6.447	6.249	+3.17
2-Metilheksan	9.587	9.682	-0.97	İsobüten	6.277	6.127	+2.44
3-Metilheksan	9.348	9.364	-0.18	Penten-1	7.508	7.512	-0.06
2,2-Dimetilpentan	8.702	8.853	-1.71	Penten-2	7.469	7.320	+2.04
2,3-Dimetilpentan	8.702	8.544	+1.84	3-Metilbüten-1	7.257	7.267	-0.13
2,4-Dimetilpentan	9.051	8.938	+1.27	Hekzen-1	8.533	8.552	-0.22
3,3-Dimetilpentan	8.297	8.462	-1.95	Hekzen-2	8.462	8.321	+1.69
2,2,3-Trimetilbütan	7.838	8.182	-4.20	Hekzen-3	8.468	8.336	+1.59
n-Oktan	11.108	11.230	-1.09	4-Metilpenten-1	8.228	8.186	+0.52
2-Metilheptan	10.800	10.924	-1.13	Hepten-1	9.718	9.725	-0.06
3-Metilheptan	10.526	10.574	-0.44	Hepten-3	9.736	9.716	+0.20
4-Metilheptan	10.420	10.480	-0.57	Okten-1	10.833	10.880	-0.43
2,2-Dimetilheksan	9.921	9.885	+0.37	Okten-3	10.918	10.935	-0.16
2,3-Dimetilheksan	9.777	9.645	+1.36	Nonen-1	12.253	12.279	-0.21
2,4-Dimetilheksan	9.921	9.794	+1.29	Deken-1	13.395	13.511	-0.85
3,3-Dimetilheksan	9.302	9.573	-2.83	Dodeken-1	16.518	16.692	-1.04
2,5-Dimetilheksan	10.190	9.998	+1.92	Hendeken-1	15.001	15.176	-1.15
3,4-Dimetilheksan	9.468	9.443	+0.27	Trideken-1	18.415	18.576	-0.87
2,2,3-Trimetilpentan	8.563	8.610	-0.54	Tetradeken-1	20.492	20.507	-0.07
2,2,4-Trimetilpentan	8.948	8.987	-0.43	Bütadien	6.366	6.575	-3.18
2,3,3-Trimetilpentan	8.358	8.448	-1.06	İsopren	7.099	7.014	+1.21
2,3,4-Trimetilpentan	8.948	8.618	+3.83				
n-Nonan	12.379	12.506	-1.01				
2,2,5-Trimetilheksan	10.528	10.118	+4.04				
n-Dekan	13.731	14.032	-2.15				
n-Hendekan	15.176	15.461	-1.84				

Ortalama Hata = % 1.29

En Büyük Hata = % 4.55

TABLO 8- ALİFATİK HİDROKARBONLARIN İNDİRGENMİŞ ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI ($T_r = 0.6$)

	Hesaplanan	Deneysel	% Hata		Hesaplanan	Deneysel	% Hata
Propan	4.685	4.704	- 0.40	n-Dodekan	14.790	15.081	- 1.93
n-Bütan	5.636	5.579	+ 1.02	n-Tridekan	16.295	16.456	- 0.98
2-Metilpropan	5.471	5.447	+ 0.44	n-Tetradekan	17.918	17.926	- 0.05
n-Pentan	6.604	6.558	+ 0.70	n-Pentadekan	19.669	19.576	+ 0.48
2-Metilbütan	6.345	6.301	+ 0.69	n-Hekzadekan	21.560	21.204	+ 1.68
2,2-Dimetilpropan	5.867	6.139	- 4.43	n-Heptadekan	23.602	23.494	+ 0.46
n-Hekzan	7.600	7.663	- 0.83	n-Oktadekan	25.806	25.921	- 0.44
2-Metilpentan	7.313	7.354	- 0.56	n-Nonadekan	28.183	28.421	- 0.83
3-Metilpentan	7.168	7.130	+ 0.54	n-Ekosa	30.730	29.496	+ 4.18
2,2-Dimetilbütan	6.587	6.734	- 2.19	Propen	4.629	4.798	- 3.52
2,3-Dimetilbütan	6.806	6.624	+ 2.75	Büten-1	5.541	5.584	- 0.78
n-Heptan	8.635	8.660	- 0.29	Büten-2	5.514	5.368	+ 2.72
2-Metilhekzan	8.348	8.408	- 0.72	İsobüten	5.360	5.262	+ 1.87
3-Metilhekzan	8.131	8.132	± 0.00	Penten-1	6.471	6.460	+ 0.18
2,2-Dimetilpentan	7.548	7.688	- 1.82	Penten-2	6.436	6.234	- 2.25
2,3-Dimetilpentan	7.548	7.420	+ 1.72	3-Metilbüten-1	6.245	6.249	- 0.05
2,4-Dimetilpentan	7.864	7.762	+ 1.31	Hekzen-1	7.397	7.400	- 0.05
3,3-Dimetilpentan	7.183	7.349	- 2.25	Hekzen-2	7.332	7.200	+ 1.83
2,2,3-Trimetilbütan	6.769	7.106	- 4.73	Hekzen-3	7.338	7.213	+ 1.73
n-Oktan	9.720	9.787	- 0.68	4-Metilpenten-1	7.121	7.083	+ 0.54
2-Metilheptan	9.443	9.520	- 0.81	Hepten-1	8.467	8.446	+ 0.25
3-Metilheptan	9.196	9.215	- 0.21	Hepten-3	8.482	8.438	+ 0.52
4-Metilheptan	9.100	9.133	- 0.37	Okten-1	9.472	9.459	+ 0.14
2,2-Dimetilhekzan	8.649	8.614	+ 0.40	Okten-3	9.549	9.507	+ 0.44
2,3-Dimetilhekzan	8.519	8.406	+ 1.35	Nonen-1	10.753	10.739	+ 0.14
2,4-Dimetilhekzan	8.649	8.535	+ 1.33	Deken-1	11.784	11.856	- 0.61
3,3-Dimetilhekzan	8.090	8.343	- 3.03	Hendeken-1	13.233	13.360	- 0.95
3,4-Dimetilhekzan	8.240	8.229	+ 0.13	Dodeken-1	14.602	14.741	- 0.94
2,5-Dimetilhekzan	8.891	8.713	+ 2.05	Trideken-1	16.314	16.453	- 0.84
2,2,3-Trimetilpentan	7.424	7.503	- 1.06	Tetradeken-1	18.189	18.209	- 0.11
2,2,4-Trimetilpentan	7.770	7.832	- 0.78	Bütadien	5.440	5.648	- 3.67
2,3,3-Trimetilpentan	7.240	7.362	- 1.67	Isopren	6.102	6.031	+ 1.18
2,3,4-Trimetilpentan	7.770	7.510	+ 3.35				
n-Nonan	10.867	10.937	- 0.63				
2,2,5-Trimetilhekzan	9.196	8.849	+ 3.93				
n-Dekan	12.087	12.314	- 1.84				
n-Hendekan	13.391	13.611	- 1.62				

Ortalama Hata = % 1.29

En Büyük Hata = % 4.73

TABLO 9- ALİFATİK HİDROKARBONLARIN İNDİRGENMİŞ ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI ($T_r = 0.7$)

	Hesaplanan	Deneysel	% Hata		Hesaplanan	Deneysel	% Hata
Propan	3.881	3.984	- 2.56	n-Dodekan	13.009	13.215	- 1.55
n-Bütan	4.740	4.744	- 0.07	n-Tridekan	14.369	14.465	- 0.66
2-Metilpropan	4.591	4.631	- 0.86	n-Tetradekan	15.835	15.800	+ 0.22
n-Pentan	5.614	5.598	+ 0.29	n-Pentadekan	17.417	17.298	+ 0.69
2-Metilbütan	5.381	5.379	+ 0.02	n-Hekzadekan	19.125	18.993	+ 0.70
2,2-Dimetilpropan	4.948	5.241	- 5.58	n-Oktadekan	22.960	23.033	- 0.32
n-Hekzan	6.514	6.569	- 0.88	n-Heptadekan	20.969	20.845	+ 0.59
2-Metilpentan	6.255	6.304	- 0.77	n-Nonadekan	25.107	25.285	- 0.70
3-Metilpentan	6.124	6.112	+ 0.21	n-Ekosan	27.408	26.264	+ 4.36
2,2-Dimetilbütan	5.599	5.772	- 3.00	Propen	3.831	4.063	- 5.72
2,3-Dimetilbütan	5.797	5.678	+ 2.10	Büten-1	4.654	4.748	- 1.97
n-Heptan	7.449	7.453	- 0.05	Büten-2	4.630	4.564	+ 1.45
2-Metilpentan	7.190	7.236	- 0.64	İsobüten	4.491	4.475	+ 0.36
3-Metilhekzan	6.994	7.000	- 0.06	Penten-1	5.495	5.515	- 0.37
2,2-Dimetilpentan	6.468	6.617	- 2.25	Penten-2	5.463	5.373	+ 1.66
2,3-Dimetilpentan	6.468	6.386	+ 1.28	3-Metilbüten-1	5.290	5.335	- 0.83
2,4-Dimetilpentan	6.753	6.680	+ 1.09	Hekzen-1	6.330	6.343	- 0.20
3,3-Dimetilpentan	6.138	6.325	- 2.95	Hekzen-2	6.272	6.172	+ 1.63
2,2,3-Trimetilbütan	5.764	6.115	- 5.75	Hekzen-3	6.278	6.183	+ 1.53
n-Oktan	8.430	8.455	- 0.30	4-Metilpenten-1	6.082	6.072	+ 0.17
2-Metilheptan	8.179	8.225	- 0.56	Hepten-1	7.297	7.268	+ 0.39
3-Metilheptan	7.955	7.961	- 0.07	Hepten-3	7.311	7.262	+ 0.68
4-Metilheptan	7.869	7.891	- 0.28	Okten-1	8.205	8.172	+ 0.41
2,2-Dimetilhekzan	7.462	7.442	+ 0.26	Okten-3	8.275	8.213	+ 0.75
2,3-Dimetilhekzan	7.344	7.262	+ 1.14	Nonen-1	9.363	9.312	+ 0.54
2,4-Dimetilhekzan	7.462	7.374	+ 1.19	Deken-1	10.294	10.320	- 0.25
3,3-Dimetilhekzan	6.957	7.207	- 3.47	Hendeken-1	11.603	11.668	- 0.56
3,4-Dimetilhekzan	7.092	7.109	- 0.24	Dodeken-1	12.840	12.918	- 0.60
2,5-Dimetilhekzan	7.681	7.527	+ 2.04	Trideken-1	14.386	14.462	- 0.53
2,2,3-Trimetilpentan	6.355	6.482	- 1.97	Tetradeken-1	16.079	16.049	+ 0.19
2,2,4-Trimetilpentan	6.668	6.766	- 1.44	Bütadien	4.563	4.802	- 4.97
2,3,4-Trimetilpentan	6.668	6.488	+ 2.78	Isopren	5.161	5.164	- 0.06
2,3,3-Trimetilpentan	6.188	6.360	- 2.71				
n-Nonan	9.466	9.484	- 0.19				
2,2,5-Trimetilhekzan	7.956	7.674	+ 3.69				
n-Dekan	10.568	10.719	- 1.41				
n-Hendekan	11.746	11.888	- 1.20				

Ortalama Hata = % 1.32

En Büyük Hata = % 5.75

VI. ETER, ALDEHİD, KETON VE ESTERLER

Geliştirilen bağıntısının diğer organik sıvılara da uygulanabilmesi pratik değerini daha fazla arttıracığından bu konu üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. İlk aşamada eter, aldehid, keton ve esterler gibi kutupsal, ancak hidrojen-oksiyen bağı taşımayan sıvıların ele alınması uygun görülmüş ve bu sıvılar için indirgenmiş ısı iletkenlik katsayısının aşağıdaki gibi ifade edilebileceği varsayılmıştır:

$$\lambda^* = \lambda_h^* + \lambda_{kd}' \quad (VI-1)$$

(VI-1) denklemine göre verilen şartlarda kutupsal bir sıvının indirgenmiş ısı iletkenlik katsayısı, aynı şartlarda homomorfunun indirgenmiş ısı iletkenlik katsayısı λ_H^* ile söz konusu sıvının türüne göre tanımlanacak bir düzeltme terimi olan λ_{kd}' 'nin toplamına eşit olacaktır. Kutupsal bir sıvının homomorfu ise, moleküldeki oksijenlerin yerine metil grupları yerleştirilerek elde edilen alifatik hidrokarbondur(35). Böylece (V-3), (V-4) ve (V-10) denklemleri kutupsal sıvılar için de kullanılabilecektir. Öte yandan moleküldeki karbon sayısının beşten fazla olması durumunda karbon zincirindeki değişik grupların ısı iletkenlik katsayısı üzerindeki etkilerinin ihmal edilebileceği olefinler ve diolefinler için önceki bölümde elde edilen sonuçlardan anlaşılmaktadır. O halde karbon sayısı beş veya daha fazla olan kutupsal sıvılar için ikinci bir varsayım yapılabilir:

$$\lambda_{kd}' \approx 0$$

(VI-2)

Sonuç olarak, karbon sayısı beş veya daha fazla olan ve oksijen-hidrojen bağı taşımayan bir kutupsal sıvının indirgenmiş ısı iletkenlik katsayısının, homomorfunun aynı indirgenmiş sıcaklıktaki indirgenmiş ısı iletkenlik katsayısına eşit olacağı önerilmiştir. Bu öneri, 3 eter, 10 aldehid ve keton ile 9 ester için atmosferik basınçta ve 0.4 ile 0.7 arasında değişik indirgenmiş sıcaklıklarda sınanmış, toplam 54 veri noktası için ortalama hatanın % 2.7, en büyük hatanın ise % 6.8 olduğu görülmüştür.

Tüm sonuçların ve deneysel veriler için yararlanılan kaynakların gösterildiği 10 no.lu tablonun incelenmesinden anlaşılabileceği gibi, yapılan ikinci varsayıma uygun olarak karbon sayısı arttıkça hata yüzdesi de azalarak deneysel hata sınırları içinde kalmaktadır. Bu da geliştirilen bağıntının alifatik hidrokarbonlar dışında oksijen-hidrojen bağı taşımayan ve karbon sayısı beş veya daha fazla olan kutupsal sıvılar için de geçerli olduğunu kanıtlamaktadır. Ayrıca V. bölümdekine benzer yöntemler kullanılarak değişik tür sıvılar için uygun λ'_{kd} 'ler bulunduğu takdirde molekül ağırlığı düşük olan kutupsal sıvıların da bağıntının kapsamına alınabileceği anlaşılmaktadır.

TABLO 10- ETER, ALDEHİD, KETON VE ESTERLER İÇİN İNDİRGENMİŞ
ISIL İLETKENLİK KATSAYILARI

	Homomorf	T _r	Hesaplanan	Deneysel (*)	% Hata
Etilbütileter	n-Heptan	0.552	9.235	9.447 (39)	- 2.24
		0.650	8.033	7.952 (39)	+ 1.01
Dibütileter	n-Nonan	0.505	12.299	12.589 (39)	- 2.30
		0.600	10.867	10.550 (39)	+ 3.01
Dihekzileter	n-Tridekan	0.446	19.611	19.921 (39)	- 1.56
		0.500	18.394	18.202 (39)	+ 1.05
Bütanal	n-Pentan	0.400	8.778	8.444 (13)	+ 3.94
		0.500	7.655	7.729 (13)	- 0.97
		0.600	6.604	6.965 (13)	- 5.17
Pentanal	n-Hekzan	0.500	8.758	8.526 (13)	+ 2.72
		0.600	7.696	7.682 (13)	- 1.08
		0.700	6.520	6.764 (13)	- 3.70
Tetradekanal (+)	n-Pentadekan	0.400	24.870	24.359 (13)	+ 2.10
		0.500	22.132	22.296 (13)	- 0.73
		0.600	19.669	20.090 (13)	- 2.09
		0.700	17.417	17.689 (13)	- 1.54
Metiletilketon	2-Metilbütan	0.400	8.459	8.225 (13)	+ 2.84
		0.500	7.368	7.528 (13)	- 2.13
		0.600	6.345	6.783 (13)	- 6.46
Dietilketon	3-Metilpentan	0.450	8.866	8.826 (13)	+ 0.45
		0.500	8.280	8.430 (13)	- 1.78
		0.600	7.168	7.596 (13)	- 5.63
Metilpropilketon	2-Metilpentan	0.500	8.441	8.197 (13)	+ 2.98
		0.600	7.313	7.386 (13)	- 0.98
Heptanon-2 (+)	2-Metilheptan	0.400	12.274	11.696 (13)	+ 4.94
		0.500	10.800	10.786 (13)	+ 0.14
		0.600	9.443	9.646 (13)	- 2.11
		0.700	8.179	8.494 (13)	- 3.71
Heptanon-3 (+)	3-Metilheptan	0.400	11.970	11.650 (13)	+ 2.75
		0.500	10.526	10.663 (13)	- 1.28
		0.600	9.196	9.608 (13)	- 4.29
Heptanon-4 (+)	4-Metilheptan	0.400	11.852	11.607 (13)	+ 2.11
		0.500	10.420	10.624 (13)	- 1.92
		0.600	9.100	9.573 (13)	- 4.94

TABLO 10- (Devam)

	Homomorf	T _r	Hesaplanan	Deneysel (*)	% Hata
Oktan-2 ⁽⁺⁾	2-Metiloktan	0.500	12.085	11.875 (13)	+ 1.78
		0.600	10.602	10.700 (13)	- 0.91
Propilasetat	2-Metilheksan	0.550	8.956	9.535 (38)	- 6.07
		0.600	8.348	8.728 (38)	- 4.36
Etilpropionat	3-Metilheksan	0.600	8.131	8.724 (38)	- 6.79
		0.650	7.554	7.842 (38)	- 3.67
Bütilasetat	2-Metilheptan	0.550	10.108	10.152 (38)	- 0.43
		0.600	9.443	9.295 (38)	+ 1.58
Propilpropionat	3-Metilheptan	0.550	9.848	10.218 (38)	- 3.62
		0.600	9.196	9.303 (38)	- 1.16
Etilbütilat	4-Metilheptan	0.550	9.747	10.148 (38)	- 3.95
		0.600	9.100	9.228 (38)	- 1.39
Amilasetat ⁽⁺⁾	2-Metiloktan	0.550	11.328	11.123 (38)	+ 1.85
		0.600	10.602	10.143 (38)	+ 4.53
Amilpropionat ⁽⁺⁾	3-Metilnonan	0.550	12.355	12.416 (38)	- 0.50
		0.600	11.577	11.171 (38)	+ 3.63
Oktilasetat ⁽⁺⁾	2-Metilhendekan	0.455	17.380	17.797 (38)	- 2.34
		0.500	16.468	16.250 (38)	+ 1.32
Desilasetat ⁽⁺⁾	2-Metiltetradekan	0.436	21.510	21.249 (39)	+ 1.23
		0.500	19.944	18.803 (39)	+ 6.06

Ortalama Hata = % 2.70

En Büyük Hata = % 6.80

(*) Deneysel verilerin alındığı kaynak parantez içinde gösterilmiştir.

(+) Kritik sabitler Lydersen yöntemi ile hesaplanmıştır.

VII. ISIL İLETKENLİK KATSAYILARININ BASINÇLA DEĞİŞMESİ

Alifatik hidrokarbonlar ve hidrojen-oksijen bağı olmayan kutupsal sıvılar için atmosferik basınçta çok başarılı sonuçlar elde edildiği önceki bölümlerde gözlenmişti. Ancak ısı iletkenlik katsayılarının yüksek basınçlarda da doğru olarak hesaplanabilmesi geliştirilen bağıntının daha kolay benimsenmesini sağlayacaktır. Bu amaçla bağıntının temel denklemi olan (V-3) ele alınmış ve içsel serbestlik dereceleri, küresel simetriden sapmalar gibi basıncın pek etkilemediği etkenlerin bileşkesinden oluştuğuna göre λ_d^* terimin basıncı ile değişmesinin ihmal edilebileceği varsayılmıştır. Bu durumda verilen şartlarda IV. bölümde anlatıldığı şekilde hesaplanacak λ_m^* değerleri, (V-10) denklemi kullanılarak hesaplanan λ_d^* değerlerine eklendiğinde, söz konusu sıvı için ısı iletkenlik katsayıları yüksek basınçlarda da saptanabilecektir.

Bu yaklaşımın geçerliliğini sınamak üzere propan, n-bütan ve n-pentan için ısı iletkenlik katsayıları değişik sabit sıcaklıklarda 340 atmosfere kadar basınçlar için hesaplanmış ve deneysel verilerle karşılaştırılmıştır. λ_m^* değerlerinin hesaplanması için gerekli olan yoğunluk verileri 30, 25 ve 37 no.lu kaynaklardan, ısı iletkenlik katsayıları için deneysel değerler de 21 no.lu kaynaktan alınmıştır. Ancak ısı iletkenlik katsayısı verileri atmosferik basınca doğru uzatıldıklarında ESDU verilerinden sürekli olarak % 4-5 daha fazla oldukları gözlenmiştir. (V-10) denklemi ESDU verilerin-

den yararlanılarak elde edilmiş olduğundan bunun hesaplanacak ısı iletkenlik katsayıları ile 21 no.lu kaynaktan alınan deneysel veriler arasında yaklaşık aynı oranda sapmalara neden olacağı bellidir. Bu nedenle elde edilecek sonuçların doğru yorumlanabilmesi için yüksek basınçlardaki ısı iletkenlik katsayılarının alçak basınçtaki (≈ 14 atm) değerlere oranı olan λ_p^* üzerinde durulmuş ve karşılaştırmalar bu oranlar üzerinde yapılmıştır.

11 no.lu tabloda görüldüğü gibi basıncın ısı iletkenlik katsayıları üzerindeki etkisi her üç sıvı için de doğru olarak saptanabilmiştir. Bu da bağıntısının atmosferik basıncın yanısıra yüksek basınçlarda da güvence ile kullanılabileceğini göstermektedir.

TABLO 11- ISIL İLETKENLİK KATSAYILARININ BASINÇLA DEĞİŞMESİ

	Sıcaklık °(K)	Basınç (atm)	λ_p^* (Hesaplanan)	λ_p^* (Deneyssel)	% Hata
Propan	310.9	13.6	-	1.000	-
		204.1	1.232	1.191	+ 3.44
		340.1	1.353	1.281	+ 5.62
n-Bütan	310.9	13.6	-	1.000	-
		204.1	1.078	1.076	+ 0.18
		340.1	1.142	1.137	+ 0.44
	344.3	13.6	-	1.000	-
		204.1	1.105	1.095	+ 0.92
		340.1	1.186	1.174	+ 1.02
	377.6	13.6	-	1.000	-
		204.1	1.145	1.122	+ 2.05
		340.1	1.252	1.219	+ 2.71
n-Pentan	310.9	13.6	-	1.000	-
		204.1	1.076	1.097	- 1.91
		340.1	1.127	1.148	- 1.83
	344.3	13.6	-	1.000	-
		204.1	1.103	1.126	- 2.04
		340.1	1.165	1.189	- 2.02
	377.6	13.6	-	1.000	-
		204.1	1.134	1.158	- 2.07
		340.1	1.207	1.234	- 2.19

Ortalama Hata = % 2.03

En Büyük Hata = % 5.62

VIII. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada elde edilen sonuçların aşağıda kısa bir değerlendirmesi yapılmıştır:

(1) Argon, kripton ve ksenon için ısı iletkenlik katsayılarının hem doygunluk eğrisi boyunca hem de yüksek basınçlarda deneysel hata sınırları içinde hesaplanabilmesi, III. bölümde ayrıntılı olarak anlatılan kuramsal yaklaşımın geçerliliğini kanıtlamaktadır. Moleküler düzeydeki ısı aktarımı açısından tek atomlu bu sıvıların bir sert küre sistemi gibi davrandığı anlaşılmaktadır.

(2) P-V-T verilerinden elde edilen sert küre çapı ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanması için başarı ile kullanılmıştır. Böylece ilk kez, bugüne kadar literatürde(36,40) belirtilenin aksine, P-V-T verileri ile viskozite, ısı iletkenlik ve özdifüzyon gibi aktarım verileri arasında bir uyum gerçekleştirilmiş olmaktadır.

(3) Isı iletkenlik katsayıları ile indirgenmiş sıcaklık ve karbon sayısı arasında geliştirilen yeni bağıntı ile 69 alifatik hidrokarbon için atmosferik basınçta bugüne kadar önerilen tüm yöntemlerden daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Yeni bağıntının kullandığı tüm girdilerin kolaylıkla saptanabilmesi ve uygulanabildiği sıcaklık aralığı açısından da bugüne kadar geliştirilmiş en başarılı iki yöntemden daha üstün olduğu 12 no.lu tablonun incelenmesinden anlaşılabilmektedir. Bunun yanısıra çok sayıda sıvı üzerinde denenmiş olması

deneysel ısı iletkenlik katsayıları bilinmeyen alifatik hidrokarbonlar için yapılacak tahminlere istatistiksel bir güvence getirmektedir.

TABLO 12- YENİ BAĞINTININ SAKIADIS-COATES VE ROBBINS-KINGREA YÖNTEMLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI

Yöntem	Girdiler	Sıcaklık Aralığı	Ortalama Hata (%)	En Büyük Hata (%)
Sakiadis-Coates	T, ρ, C_p, L, u_s	$0.4 < T_r < 0.7$	2.6	6.0
Robbins-Kingrea	$T, \rho, C_p, \Delta H_v, M, T_b, H^+, n^+$	$0.4 < T_r < 0.7$	2.6	7.9
Yeni bağıntı	T, N, M, T_c, P_c	$0.3 < T_r < 0.8$	1.3	5.7

† Robbins-Kingrea yöntemine özgün iki parametre.

(4) En az karşılaştırmalı haller ilkesinden yararlanan diğer bağıntılar kadar iyi sonuçlar vermesine karşın yeni bağıntı bunlar gibi P-V-T verilerine ve bilgisayar kullanımına gereksinme göstermemektedir.

(5) Isıl iletkenlik katsayıları atmosferik basıncın yanı sıra yüksek basınçlarda da doğru olarak hesaplanabilmiştir. Ancak bunun için söz konusu sıvının verilen şartlardaki yoğunluğunun da bilinmesi gereklidir. Bu da yöntemin uygulanabilme olanağını yüksek basınçlardaki yoğunluk verilerinin varlığı ve erişilebilirliği ile kısıtlamaktadır.

(6) Geliştirilen bağıntı alifatik hidrokarbonların oksijen-hidrojen bağı taşımayan oksijenli türevleri olan eter,

aldehid, keton ve esterler gibi kutupsal sıvılara da başarı ile uygulanabilmektedir. Ancak sayısal sonuçların deneysel hata sınırları içinde kalabilmesi için karbon sayısı beşten az olan bileşikler bu uygulamanın kapsamı dışında tutulmuştur.

(7) Değişik türden organik sıvılara uygulanabilme açısından kapsamının oldukça dar olması yeni bağıntının en önemli eksikliğidir. Ancak bu çalışmadakine benzer yöntemler kullanılarak her homolog dizi için değişik λ_d^* fonksiyonlarının bulunması ve böylece karbon sayısı beşten az olan aldehid, keton, eter ve esterler ile alkol, glikol ve organik asitler gibi kutupsal sıvıların yanısıra aromatik ve organohalojen bileşiklerin de bağıntının kapsamına alınması olasılığı oldukça yüksektir. Gerçekten de yapılan ön araştırmalar aromatik hidrokarbonlar için değişik $\lambda_d'(T_r)$ ve $\lambda_d''(N)$ fonksiyonlarının tanımlanabileceğini ve alkilbenzenler için alifatik hidrokarbonlar kadar başarılı sonuçlar elde edilebileceğini göstermiştir.

Sonuç olarak, ısı iletkenlik katsayılarının hesaplanması için giriş kısmında belirtilen niteliklere uygun bir yöntem geliştirilmiş olduğu görülmektedir. Alifatik hidrokarbonlar için bugüne kadar önerilen tüm yöntemlerden daha iyi sonuçlar elde edilmesinin yanısıra aldehid, keton, eter ve esterler üzerinde yapılan deneme ve burada yer verilmeyen aromatik bileşikler üzerindeki ön araştırma, ısı iletkenlik katsayısı ile indirgenmiş sıcaklık ve karbon sayısı arasında

geliştirilen bu yeni bağıntının her homolog dizi için gerektiğinde değişiklikler yapılarak tüm organik sıvılara uygulanabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- 1- Ascarelli, P., Paskin, A., Phys.Rev., 165, 222 (1967).
- 2- Bienkowski, P.R., Chao, K.C., J.Chem.Phys., 62, 615 (1975).
- 3- Brunel, R.F., Bibber, K.V., "Int.Crit. Tables", Vol.3, s.27 - 30.
- 4- Carnahan, N., Starling, K., J.Chem.Phys., 51, 635 (1969).
- 5- Christensen, P.L., Fredenslund, A.A., Chem.Eng.Sci., 35, 871 (1980).
- 6- Clippe, P., Evrard, R., J.Chem.Phys., 64, 3217 (1976).
- 7- Cohen, Y., Sandler, S.I., Ind.Eng.Chem.Fund., 19, 186 (1980)
- 8- Dymond, J.H., J.Chem.Phys., 60, 969 (1974).
- 9- Dymond, J.H., Alder, B.J., J.Chem.Phys., 45, 2061 (1966).
- 10- Dymond, J.H., Physica, 75, 100 (1974).
- 11- Engineering Sciences Data Unit, Item No. 75003 (1975).
- 12- Engineering Sciences Data Unit, Item No. 75009 (1975).
- 13- Engineering Sciences Data Unit, Item No. 71024 (1971).
- 14- Gambill, W.R., Chem.Eng., 64, 237 (1957).
- 15- Hanley, H.J.M., Cryogenics, 16, 643 (1976).

- 16- Hirschfelder, J.O., Curtiss, J.F., Bird, R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", s.633, 4. baskı (1967).
- 17- Hirschfelder, J.O., Curtiss, J.F., Bird, R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", s.619, 4. baskı (1967).
- 18- Horrocks, J.K., McLaughlin, E., Trans.Far.Soc., 56, 205 (1960).
- 19- Ikkenberry, L.D., Rice, S.A., J.Chem.Phys., 39, 156 (1963).
- 20- Kirkwood, J.G., Levinson, V.A., Alder, B.J., J.Chem.Phys., 20, 929 (1952).
- 21- Mathur, V.K., Singh, J.D., Fitzgerald, W.M., J.Chem.Eng. Japan, 11, 67 (1978).
- 22- Mc Laughlin, E., Chem.Rev., 64, 390 (1964).
- 23- Murad, S., Gubbins, K.E., Chem.Eng.Sci., 32, 499 (1977).
- 24- Napiorkowski, M. ve diğerleri, J.Chem.Phys., 66, 1422 (1977).
- 25- Olds, R.H. ve diğerleri, Ind.Eng.Chem., 36, 282 (1944).
- 26- Pachaiyappan, V., et.al., J.Chem.Eng.Data, 11, 73 (1966).
- 27- Pitzer, K.S., J.Chem.Phys., 7, 583 (1939).
- 28- Pitzer, K.S., et.al., J.Am.Chem.Soc., 77, 3433 (1955).
- 29- Powers, R.W., Mattox, R.W., Johnston, H.L., J.Am.Chem.Soc., 76, 5968 (1954).

- 30- Reamer, H.H., Sage, B.H., Lacey, W.N., Ind. Eng. Chem., 41, 482 (1949).
- 31- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", s.525, 3. baskı (1977).
- 32- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", s.519, 3. baskı (1977).
- 33- Reid, R.C., Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", s.9, 2. baskı (1966).
- 34- Reid, R.C., Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", s.12, 2. baskı (1966).
- 35- Reid, R.C., Sherwood, T.K., "The Properties of Gases and Liquids", s.59, 2. baskı (1966).
- 36- Rosenfeld, Y., J. Chem. Phys., 66, 1380 (1977).
- 37- Sage, B.H., Lacey, W.N., Ind. Eng. Chem., 34, 730 (1942).
- 38- Sakiadis, B.C., Coates, J., AICh.E.J., 1, 275 (1955).
- 39- Sakiadis, B.C., Coates, J., AICh.E.J., 3, 121 (1957).
- 40- Sandler, S.I., Fiszdon, J.K., Physica, 95A, 602 (1979).
- 41- Street, W.B., Staveley, L.A.K., J. Chem. Phys., 50, 2302 (1968).
- 42- Street, W.B., Staveley, L.A.K., J. Chem. Phys., 55, 2495 (1971).

- 43- Street, W.B., Sagan, L.S., Staveley, L.A.K., J.Chem.Thermo., 5, 933 (1973).
- 44- Teja, A.S., Rice, P., Chem.Eng.Sci., 36, 418 (1981).
- 45- Uhler, A.Jr., J.Chem.Phys., 20, 463 (1952).
- 46- Vadovic, J.C., Colver, C.P., Phil.Mag., 21, 971 (1970).
- 47- Vadovic, J.C., Colver, C.P., Phil.Mag., 24, 509 (1971).
- 48- Viswanath, D.S., AICh.E.J., 13, 850 (1967).
- 49- Ziebland, H., Burton, T.A.J., J.Chem.Eng.Data, 6, 579 (1961).

EK-I

FİZİKSEL SABİTLER

Bu çalışmada ısı iletkenlik katsayıları hesaplanan sıvıların fiziksel sabitleri için aşağıdaki tabloda gösterilen değerler kullanılmıştır.

	<u>M</u> (g/gmol)	<u>T_c</u> (°K)	<u>P_c</u> (atm)	<u>V_c</u> (cm ³ /gmol)
Asal gazlar:				
Argon	39.94	150.8	48.1	74.9
Kripton	83.80	209.4	54.3	91.2
Ksenon	131.30	289.7	57.6	118.0
Parafinler:				
Metan	16.04	190.6	45.4	99.0
Propan	44.10	369.8	41.9	200.0
2-Metilpropan	58.12	408.1	36.0	
n-Pentan	72.15	469.8	33.3	315.0
2-Metilbütan	72.15	460.5	33.4	
Neopentan	72.15	433.8	31.6	
n-Hekzan	86.17	507.9	29.3	370.0
2-Metilpentan	86.17	497.5	29.7	
3-Metilpentan	86.17	504.4	30.8	
2,2-Dimetilbütan	86.17	488.7	30.4	
2,3-Dimetilbütan	86.17	499.9	30.9	
n-Heptan	100.20	540.2	27.0	425.0
2-Metilhekzan	100.20	530.4	27.0	
3-Metilhekzan	100.20	535.3	27.8	
2,2-Dimetilpentan	100.20	520.6	27.4	
2,3-Dimetilpentan	100.20	537.4	28.7	
2,4-Dimetilpentan	100.20	519.8	27.0	
3,3-Dimetilpentan	100.20	536.4	29.1	

	M (g/gmol)	T _c (°K)	P _c (atm)	V _c (cm ³ /gmol)
2,2,3-Trimetilbütan	100.20	531.2	29.2	
n-Oktan	114.22	568.9	24.6	480.0
2-Metilheptan	114.22	559.7	24.5	
3-Metilheptan	114.22	563.7	25.1	
4-Metilheptan	114.22	561.8	25.1	
2,2-Dimetilhekzan	114.22	549.9	25.0	
2,3-Dimetilhekzan	114.22	563.5	25.9	
2,4-Dimetilhekzan	114.22	553.6	25.2	
2,5-Dimetilhekzan	114.22	550.1	24.6	
3,3-Dimetilhekzan	114.22	562.1	26.2	
3,4-Dimetilhekzan	114.22	568.9	26.6	
2,2,3-Trimetilpentan	114.22	563.5	26.9	
2,2,4-Trimetilpentan	114.22	544.0	25.4	
2,3,3-Trimetilpentan	114.22	573.6	27.8	
2,3,4-Trimetilpentan	114.22	566.5	26.9	
n-Nonan	128.25	594.2	22.8	535.0
2,2,5-Trimetilhekzan	128.25	568.0	23.0	
n-Dekan	142.28	617.2	20.8	590.0
n-Hendekan	156.30	638.8	19.4	645.0
n-Dodekan	170.33	658.3	18.0	700.0
n-Tridekan	184.36	675.8	17.0	755.0
n-Tetradekan	198.38	694.0	16.0	810.0
n-Pentadekan	212.41	707.2	15.0	865.0
n-Hekzadekan	226.44	720.0	14.0	920.0
n-Heptadekan	240.46	733.2	13.0	975.0
n-Oktadekan	254.49	746.2	11.9	1030.0
n-Nonadekan	268.51	756.2	11.0	1085.0
n-Ekosan	282.54	767.0	11.0	1140.0

Olefinler:

Propen	42.08	365.1	45.4	
Büten-1	56.10	419.6	39.7	
Büten-2	56.10	431.6	40.5	

	<u>M</u> (g/gmol)	<u>T_c</u> (°K)	<u>P_c</u> (atm)	<u>V_c</u> (cm ³ /gmol)
Isobüten	56.10	417.9	39.5	
Penten-1	70.13	464.8	35.1	
Penten-2	70.13	475.5	36.0	
3-Metilbüten-1	70.13	450.0	34.7	
Hekzen-1	84.16	504.0	31.3	
Hekzen-2	84.16	517.0	32.4	
Hekzen-3	84.16	518.0	32.2	
4-Metilpenten-1	84.16	493.2	31.8	
Hepten-1	98.19	537.2	28.0	
Hepten-3	98.19	548.2	28.0	
Okten-1	112.21	566.6	25.9	
Okten-3	112.21	578.2	25.5	
Nonen-1	126.24	594.2	23.1	
Deken-1	140.27	615.0	21.8	
Hendeken-1	154.30	637.0	19.7	
Dodeken-1	168.33	657.0	18.3	
Trideken-1	182.36	674.0	16.8	
Tetradeken-1	196.38	689.0	15.4	
Diölefinler:				
Bütadien	54.09	425.0	42.7	
Isopren	68.13	484.0	38.0	
Eterler:				
Etilbütileter	102.18	531.0	30.0	
Dibütileter	130.23	580.0	25.0	
Dihekzileter	186.34	657.0	18.0	
Aldehidler:				
Bütanal	72.11	524.0	40.0	
Pentanal	86.13	554.0	35.0	
Tetradekanal	212.41	718.0	16.5	

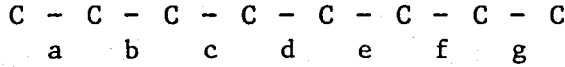
	<u>M</u> (g/gmol)	<u>T_c</u> (°K)	<u>P_c</u> (atm)	<u>V_c</u> (cm ³ /gmol)
Ketonlar:				
Metiletilketon	72.11	535.6	41.0	
Dietilketon	86.13	561.0	36.9	
Metilpropilketon	86.13	564.0	38.4	
Heptanon-2	114.19	612.0	28.8	
Heptanon-3	114.19	607.0	28.8	
Heptanon-4	114.19	603.0	28.8	
Oktanon-2	128.22	624.2	26.0	
Esterler:				
Propilasetat	102.13	549.4	32.9	
Etilpropionat	102.13	546.0	33.2	
Bütilasetat	116.16	579.0	31.0	
Propilpropionat	116.16	578.0	30.7	
Etilbütirat	116.16	566.0	31.0	
Amilasetat	130.18	589.5	28.1	
Amilpropionat	144.21	597.8	25.5	
Oktilasetat	172.27	644.0	21.5	
Desilasetat	200.32	672.5	18.5	

EK-2

WIENER SAYILARININ HESAPLANMASI

Wiener sayısı, bir hidrokarbon molekülünde herhangi bir bağın iki tarafındaki karbon sayılarının birbiri ile çarpılarak, bu işlemin her karbon-karbon bağı için tekrarlanması sonucunda elde edilen toplam sayıdır. Aşağıdaki örnekler bu konunun daha iyi anlaşılmasına yardımcı olacaktır.

(1) n-Oktan için Wiener sayısı:



$$\text{a: } 1 \times 7 = 7$$

$$\text{b: } 2 \times 6 = 12$$

$$\text{c: } 3 \times 5 = 15$$

$$\text{d: } 4 \times 4 = 16$$

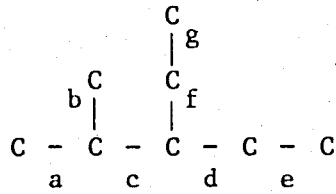
$$\text{e: } 5 \times 3 = 15$$

$$\text{f: } 6 \times 2 = 12$$

$$\text{g: } 1 \times 7 = \underline{7}$$

$$84 = W_N$$

(2) 2-Metil 3-Etil Pentan için Wiener sayısı:



$$a : 1 \times 7 = 7$$

$$b : 1 \times 7 = 7$$

$$c : 3 \times 5 = 15$$

$$d : 2 \times 6 = 12$$

$$e : 1 \times 7 = 7$$

$$f : 2 \times 6 = 12$$

$$g : 1 \times 7 = 7$$

$$67 = W_I$$