

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İNORGANİK ve ORGANİK BİLEŞİKLERİN YÜKSEK BASINÇ
ORTAMINDA FAZ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ ve
YAPAY SİNİR AĞLARI METODU ile SİMÜLASYONU**

Fizikçi, Özlem İLGÜN

FBE Fizik Anabilim Dalı Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yeşim ÖZCANLI (YTÜ)

İSTANBUL,2010

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	x
ÖZET	xi
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ	1
2. TEMEL KAVRAMLAR	3
2.1 Isı Kapasitesi.....	3
2.2 Özgül Isı.....	3
2.3 Isı Transferi.....	5
2.3.1 İletim (Kondüksiyon).....	5
2.3.2 Taşınım (Konveksiyon)	6
2.3.3 Işınım (Radyasyon).....	7
2.4 Entalpi.....	7
2.5 Entropi	9
2.5.1 Entropi ve Entropi Değişiminin Hesabı.....	10
2.6 Termodinamik Potansiyel Kavramı ve Genel Denge Şartları	11
2.7 Faz Dönüşümleri için Ehrenfest Sınıflandırması.....	13
2.8 Yapay Sinir Ağları	14
2.8.1 Biyolojik Ve Yapay Sinir Ağı Hücresi.....	15
2.9 Yapay Sinir Ağı Hücresi.....	16
2.10 Yapay Sinir Ağlarının Genel Yapısı	20
2.10.1 Giriş Katmanı.....	20
2.10.2 Gizli Katman.....	20
2.10.3 Çıkış Katmanı	21
2.11 Yapay Sinir Ağlarının Temel Görevi	21
2.11.1 Öğrenme	21
2.11.2 Bilgi Depolama	22
2.11.3 İlişkilendirme ve Genelleme	22
2.11.4 Kendi Kendini Organize Etme.....	22
2.11.5 Biçim tanıma ve sınıflandırma.....	22
2.11.6 Hata toleransına sahiptirler	22
2.12 Yapay Sinir Ağları Modelleri	23

2.12.1	Yapılarına Göre Yapay Sinir Ağları	23
2.12.2	Öğrenme Algoritmalarına Göre Yapay Sinir Ağları	23
2.13	Yapay Sinir Ağlarında Öğrenme	24
2.13.1	Rastlantısal (Hebb) öğrenme kuralı	24
2.13.2	Performans (Widrow ve ADALINE) öğrenme kuralı	24
2.13.3	Kompetetif (Kohonen) öğrenme kuralı	25
2.13.4	Adaptif Rezonans Teorisi (ART) öğrenme kuralı	25
2.13.5	Genelleştirilmiş delta kuralı.....	26
2.14	Ağın Performansı.....	28
2.14.1	Örneklerin seçilmesi	28
2.14.2	Örneklerin ağa sunulması	28
2.14.3	Girdi ve çıktı değerlerinin gösteriminin belirlenmesi.....	29
2.14.4	Öğrenme ve momentum katsayıları.....	29
2.14.5	İterasyon sayısı	29
3.	DENEYSEL ve SİMÜLASYON YÖNTEMİ	31
3.1	Literatürde Yapılan Çalışmalar.....	31
3.2	Diferansiyel Termal Analiz Kuramı (DTA): Isısal Fark Analizi.....	31
3.2.1	DTA Üniteleri	32
3.2.1.1	DTA Gövdesi.....	33
3.2.1.2	Isıtma Ünitesi.....	34
3.2.1.3	Isı Kontrol Ünitesi / Veri Toplama Ünitesi	34
3.2.1.4	Basınç Ünitesi	36
3.2.2	Entalpi ve Entropideki Değişimin Ölçülmesi	36
3.3	Simülasyon Yöntemi	37
3.3.1	İleri Beslemeli Geri Yayılımlı YSA Metodu.....	37
3.3.2	YSA Mimarisi ve Verilerin Eğitilmesi	38
4.	ÖLÇÜMLER ve SİMÜLASYON SONUÇLARI	40
4.1	İnorganik Bileşiklerin İncelenmesi.....	40
4.2	Organik Bileşiklerin İncelenmesi	45
4.2.1	α – Naftol ($C_{10}H_8O$) Bileşiğinin DTA Analizi ve YSA Simülasyonu	45
4.2.2	2- Metil İndol (C_9H_9N) Bileşiğinin DTA Analizi Ve YSA Simülasyonu.....	49
4.2.3	Rezorsin ($C_6H_6O_2$) Bileşiğinin DTA Analizi ve YSA Simülasyonu.....	54
5.	SONUÇLAR.....	59
	KAYNAKLAR.....	60
	EKLER	62
	ÖZGEÇMİŞ.....	63

SİMGE LİSTESİ

A	Alan
cal	Kalori
c	Özgöl ısı
c_m	Birim kütle başına ısı sığası
c_n	Mol başına ısı sığası
c_p	Sabit basınçtaki özgöl ısı
c_v	Sabit hacimdeki özgöl ısı
C	Isı kapasitesi
ΔE	İç enerji
G	Gibbs serbest enerjisi
H	Entalpi
I	YSA toplama fonksiyonu
J	Joule
K	Kelvin
l	Gizli ısı
L	Uzunluk
m	Kütle
n	Mol sayısı
P	Basınç
q	DTA'nın birim zamanda ısıtma hızı
Q	Isı miktarı
S	Entropi
t	Zaman
T_1	İlk sıcaklık
T_2	Son sıcaklık
ΔT	Sıcaklık farkı
V	Hacim
w_n	YSA giriş vektörlerine ait ağırlıklar
W	Sistemin yaptığı iş
x_n	YSA giriş vektörü
y_n	YSA çıkış vektörü
Z	Kalibrasyon sabiti
κ	Isı iletim katsayısı

σ	Stefan-Boltzman sabiti
ε	YSA öğrenme katsayısı
α	YSA momentum oranı
μ	Kimyasal potansiyel

KISALTMA LİSTESİ

Al_2O_3	Alüminyum Oksit
ART	Adaptif Rezonans Teorisi
$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$	α -Naftol
$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	2-Metil İndol
$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$	Rezorsin
CoSO_4	Kobalt-Sülfat
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EM	Elektromanyetik dalgalar
GPL	Grafiksel Programlama Dili
KNO_3	Potasyum Nitrat
LabVIEW	Laboratuary Virtual Instruments For Engineering Workbench
MLR	Çok değişkenli lineer regresyon
YSA	Yapay sinir ağları

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Birinci ve ikinci dereceden faz geçişleri.	14
Şekil 2.2 Biyolojik nöron/ sinir hücresinin şematik görünümü.....	15
Şekil 2.3 Nöron modeli.....	15
Şekil 2.4 Yaygın olarak kullanılan eşik fonksiyonları: a)Doğrusal fonksiyon, b)Doyumlu doğrusal (Rampa) fonksiyon, c) Basamak fonksiyonu, d)Sigmoid fonksiyonu, e)Hiperbolik tanjant fonksiyonu	19
Şekil 2.5 Üç katmanlı basit bir YSA örneği	20
Şekil 2.6 İki boyutlu (2-B) Kohonen ağı ve topolojik komşuluk ilişkisi	25
Şekil 2.7 Hatanın geriye yayılması algoritmasının akış diyagramı	27
Şekil 3.1 Diferansiyel Termal Analiz sistemi.....	32
Şekil 3.2 DTA sistemi: a)Veri toplama ve kontrol için kullanılan bilgisayar, b) DTA ısıtma bloğu, c) ısı kontrol ünitesi, d) veri toplama ünitesi	33
Şekil 3.3 DTA gövdesinin yapısı: a) ısıtma bloğu b)basınca dayanıklı kapak, c) numune ve referans malzeme kefelere, d) ısı yalıtımlı gövde.....	33
Şekil 3.4 DTA kontrol paneli	35
Şekil 3.5 LabVIEW blok diyagramı	35
Şekil 3.6 Eğitim setinde kullanılan YSA katmanları	38
Şekil 4.1 KNO_3 verilerinin eğitilmesinde öğrenme oranının hata analizi üzerindeki etkisi...	41
Şekil 4.2 KNO_3 verilerinin eğitilmesinde momentum oranının hata analizi üzerindeki etkisi.....	41
Şekil 4.3 KNO_3 verilerinin eğitilmesinde iterasyon sayısının hata analizi üzerindeki etkisi.....	42
Şekil 4.4 KNO_3 bileşiğinin basınca bağlı kritik sıcaklık değişimi.....	43
Şekil 4.5 KNO_3 bileşiğinin basınca bağlı entalpi değişimi.....	44
Şekil 4.6 KNO_3 bileşiğinin basınca bağlı entropi değişimi	44
Şekil 4.7 α -Naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$) verilerinin eğitilmesinde öğrenme oranının hata analizi üzerindeki etkisi	45
Şekil 4.8 α -Naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$) verilerinin eğitilmesinde momentum oranının hata analizi üzerindeki etkisi.....	46
Şekil 4.9 α -Naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$) verilerinin eğitilmesinde iterasyon sayısının hata analizi üzerindeki etkisi.....	46

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1 Yaygın olarak kullanılan eşik fonksiyonları matematiksel gösterimleri.....	18
Çizelge 4.1 KNO_3 bileşiğinin 1 atm basınç altındaki kritik sıcaklık, entalpi ve entropi değerleri	40
Çizelge 4.2 KNO_3 bileşiğinin DTA analizi sonucu elde edilen deneysel veriler ile YSA çıkışların karşılaştırılması	42
Çizelge 4.3 KNO_3 bileşiğinin deneysel verilerinin YSA ile test edilmesi.....	43
Çizelge 4.4 α -Naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$) bileşiğinin DTA analizi sonucu elde edilen deneysel veriler ile YSA çıkışların karşılaştırılması	47
Çizelge 4.5 α -Naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$) bileşiğinin deneysel verilerinin YSA ile test edilmesi	47
Çizelge 4.6 2- Metil İndol ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$) bileşiğinin DTA analizi sonucu elde edilen deneysel veriler ile YSA çıkışların karşılaştırılması.....	51
Çizelge 4.7 2- Metil İndol ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$) bileşiğinin deneysel verilerinin YSA ile test edilmesi..	52
Çizelge 4.8 Rezorsin ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) bileşiğinin DTA analizi sonucu elde edilen deneysel veriler ile YSA çıkışların karşılaştırılması	56
Çizelge 4.9 Rezorsin ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) bileşiğinin deneysel verilerinin YSA ile test edilmesi	57

ÖNSÖZ

Çalışmalarımın her aşamasında büyük desteğini gördüğüm, öneri ve yönlendirmeleriyle bana her konuda yardımcı olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yeşim ÖZCANLI'ya sevgiyle teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışmasında kullanmış olduğum Diferansiyel Termal Analiz cihazını geliştiren, yüksek lisans çalışmalarım boyunca bana bilgi ve tecrübeleriyle yön veren, tezimin hazırlanmasında bana her türlü desteği sunan Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat BEKEN'e, deneysel çalışmalarımda bana her zaman yardımcı ve destek olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Derya KOŞUCUOĞLU'na teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim. Bütün eğitim hayatım boyunca gösterdikleri sabır, hoşgörü, maddi ve manevi destekleri için değerli aileme ve arkadaşlarıma da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Bu çalışmada, Organik [Potasyum Nitrat (KNO_3)] ve İnorganik [α - Naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$), 2- Metil İndol ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$), Rezorsin ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$)] bileşiklerin, farklı yüksek basınç değerleri altında faz geçişlerinin incelenmesi ve yapay sinir ağları modellemesi ile bu konu üzerindeki deneysel çalışmalar hakkında bir öngörü elde edilmesi amaçlanmıştır. Faz geçişlerini incelemek için, yüksek basınç ortamında çalışabilen ve bilgisayar kontrollü bir Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazı kullanılmış, yüksek basınç ortamı azot gazının sıkıştırılması ile sağlanmış ve ısı kontrolü LabVIEW grafiksel programlama dili gerçekleştirilmiştir. İncelenen organik ve inorganik bileşiklerin, basınca bağlı kritik sıcaklık, entalpi ve entropi değişimleri incelenmiş, elde edilen deneysel verilerin simülasyonu için yapay sinir ağları (YSA) modellemesinden yararlanılmıştır. Bu deneysel veriler kullanılarak, giriş seti oluşturulmuş ve eldeki doğru verilerin yardımıyla sistem eğitilmiştir. Bu amaç doğrultusunda 3 katmanlı (giriş katmanı, gizli katman, çıkış katmanı) ileri beslemeli geri yayımlı öğrenme algoritması kullanılmış ve öğreticili eğitime gerçekleştirilmiştir. Ağın performansını kontrol etmek amacıyla, daha önce hiç görmediği girişler için çıkış üretmesi istenmiştir. Ağın performansının bu test tekniğiyle kontrolü sonucunda deneysel veriler, ağın ürettiği çıkışlarla kıyaslanmıştır. Elde edilen deneysel verilerle yapay sinir ağlarının ürettiği çıkışların uygunluk gösterdiği; hatta daha önce hiç görmediği girişler için de başarılı sonuçlar ürettiği gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Diferansiyel Termal Analiz (DTA), faz geçişleri, yüksek basınç, kritik sıcaklık, entalpi, entropi, yapay sinir ağları (YSA).

ABSTRACT

The aim of this study is to obtain providence about experimental studies, which concern about observing phase transitions of Organic [(Potassium Nitrate (KNO_3))] and Inorganic [α -Naphthol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$), 2- Methyl Indole ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$), Resorcin ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$)] compounds under different pressures, by using artificial neural networks modelling. A computer controlled high-pressure-measuring Differential Thermal Analysis (DTA) device was used for observing phase transitions. High pressure was provided by compressing Nitrogen gas and the heat exchange was controlled by Graphical Programming Language (GPD), which is called LabVIEW. The critical temperatures, enthalpy and entropy change depends on pressure were observed, artificial neural networks (ANN) modelling was used for the simulation of experimental data. Input set was composed of these experimental data and the system was trained. With this purpose in mind, three layered (input layer, hidden layer and output layer) feed-forward backpropagation supervised training algorithm was used. Test sets were composed of the experimental data, which were not been used for training the network, for checking if the network created satisfactory results at the end of simulation. After checking the performance of the system, the outputs of the network were compared with experimental data. It was observed that experimental data and the outputs of network were concured with each other and even the system created the approximate values to the experimental data although these input values had not been used for training the network.

Keywords: Differential Thermal Analysis (DTA), phase transitions, high pressure, critical points, enthalpy, entropy, artificial neural Networks (ANN).

1. GİRİŞ

Termal analiz ile ilgili ilk deneyler 1887’de Le Chatelier tarafından gerçekleştirilmiş ve bu deneyler kil minareler için yapılarak ısıнын eğrilerle gösterilme fikri ortaya atılmıştır. (Oesper, 1931). Aynı dönemlerde de Tammann benzer termoanalitik çalışmalara yer vermiştir. Ancak 1899’da termal olarak inert olan bir referans materyal kullanılarak örnek ile referans materyal arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek ilk Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yönteminin temelleri Robert-Austen tarafından atılmıştır. Fakat ilk klasik Diferansiyel Termal Analiz (DTA) gereci, sabit sıcaklık noktası 0°C buz banyosu baz alınarak geliştirilmiştir. 1950’den sonra elektrikli cihazların geliştirilmesiyle modern DTA’ nın ilk temelleri atılmıştır. Tüm bu çalışmaların bir sonucu olarak da, günümüzde kullanılan bilgisayar destekli DTA gereçleri geliştirilmiştir (Ünlü, 2007).

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yöntemi, enerji değişimlerini incelemekte kullanılan bir yöntem olup, referans madde ve incelenecek örnek madde arasındaki sıcaklık farkını kaydeden bir tekniktir. İnert ve yalıtılmış bir kaptaki bulunan referans malzemesine bir sıcaklık programı uygulanır. Örnek maddenin soğurduğu ya da dışa aktardığı enerji, aynı ısıtma programındaki referans madde ile karşılaştırılır. Numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı-zaman eğrisi çizilerek DTA termogramı oluşturulur. Böylece sıcaklık farkı göz önünde bulundurularak elde edilen DTA pikleri de gerçekleşen reaksiyonun ısı alan (endotermik) ya da ısı veren (ekzotermik) bir reaksiyon olduğu konusunda bilgi verir.

Genel bir ifadeyle, DTA yönteminin inorganik maddelerin, silikatların, killerin, oksitlerin, seramiklerin incelenmesinde; organik maddelerin erime, kaynama ve parçalanma sıcaklıklarının bulunmasında, polimerleşme, kristallenme, dehidrasyon, oksidasyon olaylarının gözlenmesinde, polimerlerde meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişikliklerin incelenmesinde ve maddelerin saflık kontrolünde kullanılabilen bir yöntem olduğunu söyleyebiliriz. Günümüzde piyasada yer alan DTA cihazları yüksek basınç ortamında ölçüm alma özelliğine sahip olmamasına karşın, bu çalışmada kullanılan bilgisayar kontrollü diferansiyel termal analiz gereci, yüksek basınç ortamında ölçüm alabilecek nitelikte tasarlanmıştır. Ancak hedeflenen çok yüksek basınç değerleri altında faz geçişlerinin incelenmesinin mümkün olmadığı durumlarda, bir simülasyon yöntemi olan yapay sinir ağları (YSA) metodu, Diferansiyel Termal Analiz yöntemiyle ilişkilendirilerek kullanılabilir.

Yapay sinir ağları, biyolojik sinir ağlarından esinlenerek geliştirilmiş bir bilgi işlem teknolojisidir. En genel anlamda yapay sinir ağları, insan beynindeki birçok sinir hücresinin

(nöronun) ya da yapay olarak basit işlemcilerin birbirlerine değişik etki seviyeleri ile bağlanması sonucu oluşan karmaşık bir sistem olarak düşünülebilir.

Yapay sinir ağlarının tarihçesi, insanların nörobiyoloji konusuna ilgi duyması ve elde ettikleri bilgileri bilgisayar bilimine uygulamaları ile başlamıştır. İlk YSA çalışmaları, 1943 yılında Mc Culloch ve Pitts'in bir biyolojik nöronun temel fonksiyonlarının basit bir eşik cihazı olarak modellenmesi üzerine gerçekleştirilmiştir (Culloch ve Pitts, 1943). 1949 yılında Donald Hebb, "The Organization of Behaviour" adlı kitabında hücresel seviyede beyinin öğrenme mekanizmasından bahsederek, biyolojik öğrenme kuralına göre; bir nöronun dentrit yoluyla gelen ve bir akson yoluyla alınan girişin onun bir darbe üretmesine sebep olacağı fikri ortaya çıkmıştır (Hebb, 1949).

Önceleri temel tıp birimlerinde insan beyindeki nöronların matematiksel modellemeleri ile başlayan YSA çalışmaları, geçtiğimiz on sene içerisinde daha da hız kazanmış ve bir çok dalda kendisine kullanım alanı bulmuştur. YSA bugün fizik, matematik, elektrik ve bilgisayar mühendisliği gibi çok farklı bilim dallarında araştırma konusu haline gelmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar incelendiğinde, YSA'nın çok boyutlu, gürültülü, karmaşık, kesin olmayan, eksik, kusurlu, hata olasılığı yüksek problem çözümlerinde, özellikle matematiksel modelin ve algoritmaların kurulamadığı durumlarda yaygın olarak kullanıldıkları görülebilir. Bu amaçla geliştirilmiş ağlar, temel olarak sınıflandırma, ilişkilendirme veya örüntü eşleştirme, doğrusal olmayan sistem modelleme, optimizasyon uygulamaları olmak üzere pek çok alanda yer bulmaktadır (Öztemel, 2003).

Literatürde, termal analiz yöntemlerinin yapay sinir ağları modellemesi ile birlikte kullanıldığı ve termal parametrelerin hesaplanmasında yapay sinir ağlarından yararlanıldığı birçok çalışma yer almaktadır.

Bu çalışmada, yüksek basınç ortamında faz geçişlerindeki kritik noktaların belirlenmesi, entalpi ve entropi değişimlerinin incelenmesi ve elde edilen bu deneysel verilerin yapay sinir ağları modellemesi yapılarak öngörü elde edilmesi amaçlanmıştır.

2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Isı Kapasitesi

Bir sistemin sıcaklığını 1°C arttırmak için, sisteme verilmesi gereken ısı enerjisine, **ısı kapasitesi** denir. Başka bir ifadeyle, sisteme Q kadar ısı aktarımı olduğunda, cismin sıcaklığı ΔT kadar artar ve ısı miktarı (Q);

$$Q = C\Delta T \quad (2.1)$$

bağıntısıyla verilir. Burada (C) ısı kapasitesini temsil etmektedir. Isı kapasitesinin birimi, $\text{cal}/^{\circ}\text{C}$ ya da $\text{J}/^{\circ}\text{C}$ olarak karşımıza çıkmaktadır.

2.2 Özgül Isı

Bir sistemin termal niceliklerini belirten bir diğer kavram da “özüml ısı”dır. Bir maddenin aldığı ya da verdiği ısı miktarı, yalnız sıcaklık değişimine bakılarak tespit edilemez. Çünkü sıcaklık değişimi, maddenin cinsine ve miktarına bağlıdır. Bir madde cinsinin ısınmaya etkisi ise “öz ısı (spesifik ısı)” kavramıyla belirlenmektedir. Öz ısı, başka bir deyişle özgül ısı; bir maddenin 1 kg ’ının sıcaklığını 1°C değiştirmek için gerekli olan ısı miktarı olarak açıklanabilir. Özüml ısı (c) ya da birim kütle başına ısı sığası (c_m) veya mol başına ısı sığası (c_n) sistemin yapıldığı maddenin bir niteliğidir. SI birim sisteminde özgül ısının birimi Kelvin başına ve kilogram başına 1 Joule (J/kgK) ya da Kelvin başına ve mol başına 1 Joule (J/molK) dür (Sears ve Salinger, 1998).

Cismin spesifik ısısı (c), bilinen ısı kapasitesi yardımıyla, (2.2) bağıntısındaki gibi gösterilebilir.

$$c = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (2.2)$$

Bu durumda, özgül ısı birim kütle başına ısı kapasitesi olarak da açıklanabilir.

Yapılan araştırmalar sonucunda, maddenin değişik sıcaklık kademelerinde aynı sıcaklık farkı için değişik büyüklükte ısı miktarı verilmesi gerektiği saptanmıştır. Maddenin katı, sıvı ve gaz fazında bulunmasına bağlı olarak da değişkenlik gösteren özgül ısı bu durumda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ifade edilmektedir. (2.2)’ de verilen c değeri, ΔT sıcaklık aralığındaki,

spesifik ısıyı temsil etmektedir. T_{ilk} sıcaklığındaki m kütleli bir cismin sıcaklığını T_{son} sıcaklığına arttırmak için gereken ısı miktarı,

$$Q = \sum_i Q_i = \sum_{T_{ilk}}^{T_{son}} mc\Delta T \quad (2.3)$$

olacaktır. Küçük bir dT sıcaklık aralığı için spesifik ısının sabit kaldığı koşulda, herhangi bir sıcaklıktaki özgül ısı ise,

$$c = \frac{dQ}{mdT} \quad (2.4)$$

olarak yazılabilir. Dolayısıyla cismin sıcaklığını, T_{ilk} 'ten T_{son} 'a arttırmak için cisme verilmesi gereken ısı miktarı,

$$Q = m \int_{T_{ilk}}^{T_{son}} c dT \quad (2.5)$$

bağıntısıyla verilebilir.

Genellikle bir maddeye ısı verilmekle sıcaklığı artırılmış olur. Bu arada parametrelerden birinin bilinmesi, sistemin durumunu çözmeye yeterli olmaz. Isı vermenin sistem üzerinde etkisini araştırmakta kullanılan yöntem, parametrelerden birini sabit tutup, diğerini değişken parametre olarak seçmek ve alıp verilen ısı miktarının değişken parametreye oranını araştırmaktır. Bu orana “termik yetenek” denir. Termik yeteneği örnekleyebilmek için basınç, hacim ve sıcaklığın sabit olduğu koşulları ele alabiliriz.

$$\left(\frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \right)_p, \left(\frac{Q}{m(T_2 - T_1)} \right)_v \quad (2.6)$$

Burada Q , sisteme verilen veya sistemden alınan ısı miktarını, parantezin alt köşesine yazılan harf ise sabit tutulan parametreyi göstermektedir. Örneğin birinci ifade sabit basınç altındaki özgül ısıyı, ikinci ifade ise sabit hacimdeki özgül ısıyı ifade etmektedir. Değişken parametrelerin çok küçük değişimleri için aşağıdaki ifadeleri yazacak olursak;

$$c_p = \left(\frac{dQ}{mdT} \right)_p, c_v = \left(\frac{dQ}{mdT} \right)_v \quad (2.7)$$

c_p 'nin sabit basınç altındaki, c_v 'nin de sabit hacim altındaki spesifik ısı değerini verdiğini söyleyebiliriz.

2.3 Isı Transferi

Enerji ısı, mekanik, kinetik, potansiyel, elektrik, manyetik, kimyasal, nükleer gibi değişik biçimler alabilir. Bunların tümünün toplamı ise sistemin toplam enerjisini (E) oluşturur. Ancak, termodinamik çözümlemede, sistemin toplam enerjisini oluşturan değişik enerji biçimlerini mikroskopik ya da makroskopik olarak iki grupta ele alabiliriz. Makroskopik enerji, sistemin tümünün bir dış referans noktasına göre sahip olduğu enerji olarak açıklanabilir. Mikroskopik enerji ise, sistemin moleküler yapısı ve moleküler hareketliliğiyle ilgilidir ve dış referans noktalarından bağımsızdır. Ayrıca mikroskopik enerjilerin tümünün toplamı, sistemin iç enerjisini verir (Çengel,2007).

İç enerjiyi daha iyi açıklayabilmek için, sistemi moleküler düzeyde incelemememiz gerekir. Bir gazın molekülleri, bir düzlemde belirli bir hızla hareket ederler ve böylece kinetik enerji kazanırlar. Moleküllerin bir eksen etrafında dönme hareketi yapmaları söz konusu ise, dönme kinetik enerjisi kazandıklarını da söyleyebiliriz. Aynı zamanda moleküller kendi kütle merkezlerinde titreşim hareketi yaparlar. Moleküllerin titreşim genlikleri ise, sıcaklıkla ilişkilendirilebilir. Sıcaklığın yükselmesi sonucu katı cismin atom ve moleküllerinin titreşim genlikleri, dolayısıyla titreşim hızları da artar; komşu atom veya moleküllerle çarpışarak hareket enerjilerinin bir kısmını bunlara aktarırlar. Böylece ısı, atomdan atoma veya molekülden moleküle, yani kinetik enerjileri yüksek olan atom veya moleküllerin bulunduğu bölgelerden enerjileri düşük olan atom veya molekül bölgelerine doğru yayılır. Isı geçişi üç farklı şekilde gerçekleşebilir: İletim (kondüksiyon), taşınım (konveksiyon) ve ışıyım (radyasyon).

2.3.1 İletim (Kondüksiyon)

Bir katı cismin birbirlerine komşu iki bölgesi arasında sıcaklık farkı nedeniyle ısının bir bölgeden diğerine aktarılmasına ısı iletimi (ısı transferi, ısı geçişi) denir. Hangi yolla gerçekleşirse gerçekleşsin, ısı iletimi bir sıcaklık farkının olmasını gerektirir ve her zaman ısı geçişinin yönü yüksek sıcaklıktaki ortamdan, düşük sıcaklıktaki ortama doğrudur. İletim katı, sıvı ve gaz ortamlarda gerçekleşebilir. İletim, sıvılarda ve gazlarda moleküllerin rastgele hareketleri sırasında birbirleriyle çarpışmaları sonucunda oluşur. Ancak katılarda ise iletim moleküllerin sabit düzen içindeki titreşimleri ve serbest elektronların hareketleri sonucunda

gerçekleşir (Kao, Arpaci ve Selamet, 2000).

Bir ucu sabit bir T_1 sıcaklığında, diğeri ise sabit T_2 sıcaklığında tutulan ve l uzunluğunda A kesitli bir madde ele alalım. $T_2 > T_1$ koşulu için, T_2 sıcaklığındaki sıcak uçtan diğerine doğru bir ısı akışı söz konusu ise; Δx kalınlığındaki bir tabakadan birim zamanda iletimle geçen ısı ($\dot{Q}_{iletim}$), sıcaklık farkı (ΔT) ve ısı geçişine dik yüzey alanı (A) ile doğru orantılı, tabakanın kalınlığıyla ters orantılıdır. $\Delta T = \text{sabit}$ için toplam ısı miktarı,

$$\dot{Q}_{iletim} = \kappa A \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.8)$$

bağıntısıyla verilebilir. Burada κ orantı sabiti iletim katsayısıdır. Isı iletkenliği katsayısının birimi $\text{cal}/m \text{ s } ^\circ\text{C}$ ya da $J/m \text{ s } ^\circ\text{C}$ dir. (2.8) bağıntısına göre, Δx in limit hali ($\Delta x \rightarrow 0$) için maddenin iki ucu arasındaki sıcaklık farkının çok küçük olduğu düşünülürse (dT) ifadesi kullanılacak ve birim zamanda iletimle geçen ısı, $\dot{Q}_{iletim} = -\kappa A dT / dx$ olacaktır. Bu bağıntı “Fourier Isı İletim Yasası” olarak ifade edilir. Fourier yasasına göre, ısı iletimi o yöndeki sıcaklık gradyanıyla ifade edilir.

Isı, sıcaklığın azaldığı yönde iletilir. Artan x değerleri için sıcaklık azalıyorsa, sıcaklık gradyanı eksi değere sahip olacaktır.

Isı iletiminin iyi veya kötü olması, ısı iletkenliği katsayısının değerine bağlıdır; yani ısı iletim katsayısı (κ) büyük olan maddelerin ısıyı daha iyi ilettiklerini söyleyebiliriz. Ancak ısı iletkenliği katsayısına, sıcaklık faktörü etki etmektedir. Genellikle sıcaklığın artması κ değerinin artmasına sebep olur. Fakat küçük sıcaklık farkları için κ sabit kabul edilebilir.

2.3.2 Taşınım (Konveksiyon)

Bir akışkan (gaz veya sıvı), alt bölgeden ısıtıldığında ısınan kısım genişler ve yoğunluğu azalır. Böylece daha yukarı doğru hareket eder. Isınan maddenin yoğunluk farkından dolayı bu şekilde harekete geçmesiyle gerçekleşen ısı geçişi ise taşınım olarak adlandırılır. Taşınım yoluyla ısı geçişi, iki şekilde gerçekleşir: zorlanmış taşınım, serbest (doğal) taşınım.

Taşınıma neden olan akış eğer pompa, fan, rüzgar veya benzeri bir zorlayıcı etkene bağlıysa taşınım zorlanmış taşınım olarak adlandırılır. Ancak taşınıma neden olan akış, kaldırma kuvvetlerinin etkisiyle oluşmuşsa, yani taşınım kendiliğinden gerçekleşiyorsa serbest veya doğal taşınım olarak ifade edilir (Çengel ve Boles, 2005).

2.3.3 Işınım (Radyasyon)

Işınım, maddenin atom ve moleküllerinin elektron düzeninde meydana gelen değişmeler sonucunda yayılan elektromanyetik dalgalar (EM) aracılığıyla gerçekleşen enerji aktarımı olarak açıklanabilir. EM dalgalar, kendileri için saydam olmayan bir cisim üzerine düştüklerinde, az veya çok soğurulurlar (absorblanırlar); dolayısıyla bu durum enerjinin ısıya dönüşmesine olanak sağlar (Moran, Shapiro, Munson ve DeWitt, 2002).

Sıcak veya soğuk cisimler radyasyonla ısı yani enerji yayınlırlar. Başka bir deyişle, sıcak cisim radyasyonla ısı yayınladığı gibi, etrafındaki yüksek sıcaklıktaki cisimlerden de ısı alır. Herhangi bir sıcaklıktaki cisim yüzeyinden yayınlanan radyasyon ısısı, yüzeyin cinsine ve sıcaklığına bağlı olarak değişir. Bir cismin birim yüzeyinden birim zamanda radyasyon yolu ile yayılan ısı miktarı, cismin mutlak sıcaklığının dördüncü kuvveti ile orantılıdır. Bunu açıklayan yasa “Stefan-Boltzman Kanunu” olarak bilinir. Bu durumda, T sıcaklığındaki bir cismin A yüzeyinden t süresince radyasyonla yayınlanan toplam ısı miktarı ya da başka bir deyişle radyasyon ısı akısı,

$$\frac{Q}{t} = \varepsilon \sigma T^4 A \quad (2.9)$$

bağıntısıyla verilebilir. Birim yüzeyden yayınlanan radyasyon gücü,

$$P = \varepsilon \sigma T^4 \quad (2.10)$$

olarak ifade edilebilir. Bu bağıntıdaki σ orantı sabitine, “Stefan-Boltzman sabiti” denir ve $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} J/m^2 s K^4$ ‘tür. ε ise “emisyon gücü (emisyon yeteneği)” olmakla birlikte, 0-1 arasında değişkenlik gösterir ve bir cismin emisyon gücü absorblama gücüne eşittir. Bu ifade “Kirchoff’un radyasyon kanunu” nu açıklamaktadır. O halde tüm cisimlerin, radyasyon enerjisini hem yayınladıklarını hem absorladıklarını söyleyebiliriz.

2.4 Entalpi

Entalpi kavramını açıklayabilmek için, termodinamiğin birinci yasasına değinmemiz gerekmektedir. Termodinamiğin birinci kanunu, enerji korunumu kanununun bir genelleştirilmesidir ve iç enerjideki olası değişimleri de içermektedir. Termodinamiğin birinci yasası enerjinin var veya yok edilemeyeceği, ancak bir biçimden diğerine dönüşebileceği prensibine dayanır. İç enerji değişimi, iki farklı şekilde gerçekleşir: Bunlardan biri, sistem tarafından veya sistem üzerinde iş yapılmasıdır. İç enerji değişiminin bir diğer yolu ise

mikroskobik düzeyde ısı transferi gerçekleşmesidir.

Kimyasal reaksiyonların iç enerji değişimi (ΔE) ve entalpi değişimi (ΔH) reaksiyon ısıları kullanılarak bulunur. Sabit hacimde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sırasında alınan ya da verilen ısı miktarı, reaksiyonun iç enerji değişimine (ΔE) eşittir. Ancak, kimyasal reaksiyonlar sabit hacimde gerçekleşmeyip sabit basınç altında gerçekleşiyorsa, reaksiyonların termal sonuçları,

$$dH = dE + d(PV) \quad (2.11)$$

bağıntısı ile gösterilen hal fonksiyonu ile açıklanabilir. Bu bağıntıda iç enerji değişimi daha açık bir şekilde yazılırsa,

$$dH = dQ - dW + d(PV) \quad (2.12)$$

bağıntısı elde edilir. Sadece sabit basınç altında gerçekleşen reaksiyonlar için;

$$dW = PdV + VdP \quad (2.13)$$

ifadesinde yer alan dP ifadesi sıfır olacaktır. (2.13) bağıntısı, (2.12) bağıntısında yerine yazılırsa, entalpi değişimini veren ifade,

$$dH = dQ - PdV + PdV \quad (2.14)$$

olacaktır ve bu bağıntı yardımıyla dQ ifadesini yeniden yazarsak, (2.15) bağıntısını elde edebiliriz.

$$dQ = dH - PdV + PdV \quad (2.15)$$

Eşitlik (2.15)' in türevi alınır,

$$\begin{aligned} dQ = & \left[\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} - P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n} \right] dT \\ & + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,n} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} + P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n} \right] dP \\ & + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,P} - P \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} + P \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} \right] dn \end{aligned} \quad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir. Bu ifade düzenlenirse,

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,n} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{T,P} dn \quad (2.17)$$

eşitliği elde edilir. P=sabit ve n=sabit olduğu bilindiğine göre,

$$dQ = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} dT \quad (2.18)$$

bağıntısı elde edilir.

Bu durumda,

$$\frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,n} = C_P \quad (2.19)$$

(2.18) bağıntısından da anlaşılacağı gibi, sabit basınçtaki özgül ısı, entalpinin sıcaklıkla değişimi ile elde edilmektedir.

(2.15) bağıntısı tekrar incelenirse, sabit basınç altında gerçekleşen bir reaksiyon boyunca entalpi değişiminin soğrulan ısıya eşit olduğu söylenebilir.

$$dH = dQ \quad (2.20)$$

2.5 Entropi

Termodinamiğin birinci kanunu veya diğer adıyla enerjinin korunumu ilkesi enerjinin değişik biçimleri arasındaki ilişkileri ve genel olarak enerji etkileşimlerini incelemek için sağlam bir temel oluşturur. Termodinamiğin birinci kanununa göre, bir sisteme enerji aktarımı olduğunda sistemin enerjisi de buna bağlı olarak artar. Sistemin çevresiyle etkileşmeden önce iç enerjisinin E_1 olduğunu ve etkileşme sonucu ulaştığı iç enerji düzeyinin E_2 olduğunu düşünelim. Bu etkileşim süresince sisteme aktarılan ısı miktarı Q ve W de sistemin aynı sürede yaptığı iş ise; sistemin iç enerjisindeki değişim,

$$\Delta E = E_1 - E_2 = Q - W \quad (2.21)$$

bağıntısıyla verilmektedir (Van Ness, 1983). Termodinamiğin birinci yasası, enerji-hal fonksiyonunun davranışını incelemekle beraber, yalıtılmış termodinamik sistemlerdeki bu tür süreçlerin akış yönünü belirlemekte yetersizdir. Ancak, yalıtılmış bir sistemdeki termodinamik süreçlerin akış yönlerini belirleyen, bir hal fonksiyonunu tanımlamak

mümkündür. Bu hal fonksiyonunu ilk tanımlamış olan Clausius bu fonksiyona “entropi” adını vermiştir. Termodinamikte önemli bir yer tutan Clausius eşitsizliği,

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (2.22)$$

ifadesiyle gösterilir. Termodinamiğin ikinci yasasının kullanımı sadece hal değişimleri yönünü belirlemekle sınırlı değildir. Aynı zamanda bir hal değişiminin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği koşulunu da saptar. Yani ikinci yasa enerjinin niceliğinin yanında niteliğini de ön plana çıkarır. Herhangi bir hal değişimi sonucunda sistemin entropisindeki değişme,

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} \quad (2.23)$$

bağıntısıyla tanımlanır.

2.5.1 Entropi ve Entropi Değişiminin Hesabı

Entropi kavramının temeli Clausius eşitsizliği ile ortaya konmaktadır. Entropi için tersinirliğin Clausius eşitsizliğinde sifıra eşitliği önem taşımaktadır. Nasıl ki sınırları genişletilen bir gazın hacmi artarken piston eski sınırına döndüğünde hacmi eski değerini alırsa ve bu $\oint dV = 0$ olarak ifade edilirse, entropi değişimi için de bu durum söz konusudur. Yani kapalı yol integrali için (2.23) bağıntısından da anlaşılabileceği gibi, ilk ve son durumlar önemlidir.

Bir hal değişimi sırasında sistemin entropi değişimi, (2.24) bağıntısıyla elde edilebilir (Özemre,1977).

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 (dQ/T) \quad (2.24)$$

Entropi farkı (ΔS) termodinamiğin birinci kanunundan yararlanılarak elde edilecek olursa, ($dQ = dE + PdV$, $dE = C_v dT$) bağıntıları (2.23) bağıntısıyla ilişkilendirilirse,

$$dS = \frac{c_v dT}{T} + \frac{PdV}{T} \quad (2.25)$$

ifadesi elde edilebilir.

İdeal gaz denkleminde yer alan ($PdV = nRdT$) PdV ifadesinin eşiti (2.25) bağıntısında yerine yazılırsa,

$$\oint dS = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{c_v dT}{T} + \frac{nRdT}{T} \right) \quad (2.26)$$

ifadesi elde edilecektir. Bu eşitlik 1 ve 2 (başlangıç ve son) noktaları arasında integre edilerek, değişik durum büyüklükleri arasındaki entropi farkı elde edilebilir.

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (2.27)$$

Sabit basınç ortamında ise,

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{nc_p dT}{T} = nc_p \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad (2.28)$$

elde edilir. Basınç değişikliği söz konusu olmadığından ideal gazlar için (2.29) bağıntısından söz edilebilir:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_2}{V_1} \quad (2.29)$$

Bu durumda entropi değişiminin, sistemin ilk ve son durumlarındaki hacim değerleri ile ilişkili olduğu söylenebilir.

$$dS = nc_p \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (2.30)$$

2.6 Termodinamik Potansiyel Kavramı ve Genel Denge Şartları

Serbest entalpi ya da Gibbs fonksiyonu,

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (2.31)$$

şeklinde tanımlanır (Özemre,1977). Bu durumda,

$$dG = dH - d(TS) = dH - TdS - SdT \quad (2.32)$$

$H = E + PV$ ifadesi integre edilecek olursa,

$$dH = dE + PdV + VdP = dQ - PdV + PdV + VdP \quad (2.33)$$

bağıntısı elde edilecektir. (2.33) bağıntısı, (2.32)' de yerine yazılacak olursa (2.34) bağıntısına ulaşılacaktır.

$$dG = dQ + VdP - TdS - SdT \quad (2.34)$$

Entropi tanımından da bilindiği gibi $dQ = TdS$ olduğundan, Gibbs serbest enerjisi,

$$dG = VdP - SdT \quad (2.35)$$

olacaktır.

Buna göre (2.35) bağıntısından da görüldüğü gibi eşsıcaklıklı ve eşbasıncılı tersinir termodinamik bir süreçte,

$$dG_{(P,T)} = 0 \rightarrow G_{(P,T)} = \text{sabit} \quad (2.36)$$

olacaktır. Yani süblimleşme, ergime ve buharlaşmanın eşsıcaklıklı ve eşbasıncılı bir biçimde gerçekleştikleri düşünülecek olursa Gibbs fonksiyonunun bu gibi faz değişimleri için büyük bir önem taşıdığı görülebilir. Hemen hemen bütün reaksiyonların, sabit sıcaklık ve basınçta gerçekleşmeleri nedeniyle, Gibbs fonksiyonunun, reaksiyonların termodinamiği açısından da önemli olduğu söylenebilir (Özemre,1977).

Farklı fazlar bir arada dengede bulunabilirler. Bunun için, farklı fazlar arasında kütle alışverişini engelleyen bir takım koşulların sağlanması gerekir. Bu koşullar iki fazın sıcaklıklarının, basınçlarının ve kimyasal potansiyellerinin (yani parçacık başına G , Gibbs serbest enerjisinin) aynı olmasıdır. $G = E - TS + PV$ bağıntısının bir sonucu olarak, iki faz her basınç ve sıcaklık değeri için birbiriyle dengede olamaz, dengenin sağlandığı (T, P) noktaları ve (T, V) noktaları için, $dG_{P,T} = 0 \Rightarrow G_{P,T} = \text{sabit}$ düzlemlerinde faz denge eğrisi olarak bilinen eğriler üzerinden bulunur (Beken,2002).

Şimdi (2.35) bağıntısını tekrar ele alacak olursak,

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \quad (2.37)$$

olduğu görülebilir. Bu durumda ,

$$l = T(S_{\text{son}} - S_{\text{ilk}}) \quad (2.38)$$

olarak tanımlanırsa, faz denge durumunda $dG = 0$ olacağından,

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{l}{T(V_2 - V_1)} \quad (2.39)$$

elde edilir. l burada gizli ısıyı (latent heat) göstermektedir.

2.7 Faz Dönüşümleri için Ehrenfest Sınıflandırması

Faz dönüşümlerinin; erime, buharlaşma ve süblimleşme gibi türlerinin yanı sıra, katı-katı, iletken-süper iletken ve akışkan-süper akışkan dönüşümü gibi daha az karşılaşılan türleri de söz konusudur. Ancak faz dönüşümleri için sınıflandırma yapılırken, maddenin termodinamik özellikleri ve kimyasal potansiyelleri göz önüne alınmaktadır. Bu sınıflandırma ise, Paul Ehrenfest tarafından önerilmiş olup, “Ehrenfest Sınıflandırılması” olarak anılmaktadır.

Erime ve buharlaşma gibi birinci derece faz dönüşümleri için, hacim değişimi ve entropi değişiminin sıfır olması söz konusu olmadığından, kimyasal potansiyelin sıcaklığa ve basınca bağlı çizilen grafiklerinin eğimleri faz dönüşümünün her iki tarafında da farklı olacaktır (Şekil 2.1-a).

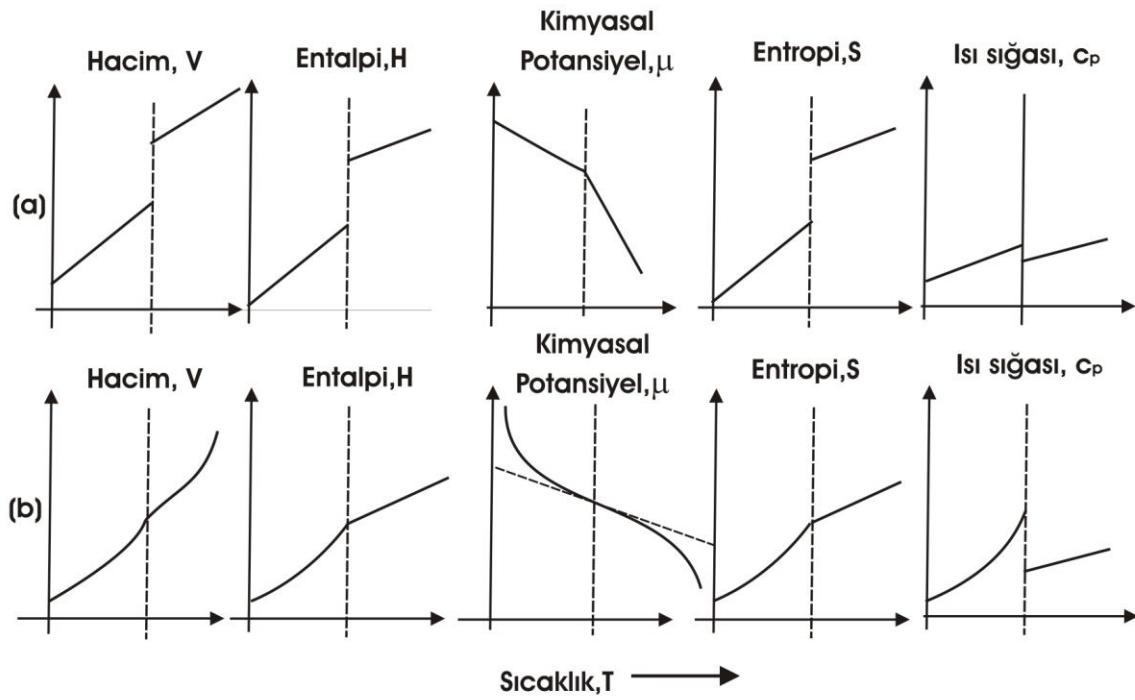
(2.37) bağıntısını tekrar ele alacak olursak, sıcaklık yükseldikçe saf maddenin kimyasal potansiyelinin (saf bir maddenin kimyasal enerjisi, molar Gibbs enerjisine eşittir) azalacağı söylenebilir. Ayrıca, gazların entropisi sıvılarınkinden fazla olduğundan ($S_g > S_s$), (2.37) bağıntısına göre kimyasal potansiyelin (μ) sıcaklıkla değişim grafiğinin eğimi, gaz fazı için sıvı fazından daha büyük olacaktır. Bu durumda ise, dönüşümde kimyasal potansiyellerin basınç ve sıcaklığa göre birinci türevlerinin süreksiz olduğu söylenebilir. Sıcaklığa göre birinci türevin süreksiz olduğu bir dönüşüm “birinci-dereceden faz dönüşümü” olarak adlandırılır.

Bir maddenin sabit basınçtaki ısı sığası c_p , entalpinin sıcaklığa göre değişim grafiğinin eğimidir. Birinci-dereceden bir faz dönüşümünde, sıcaklığın sonsuz küçük değişimi için, entalpi (H) belirli bir miktar kadar değişir ve bu nedenle faz dönüşümünde ısı sığası sonsuza gider. Bunun fiziksel anlamı ise, ısıtmanın maddenin sıcaklığını arttırmaktan çok faz dönüşümüne harcanmasıdır.

Ehrenfest sınıflandırmasına göre, kimyasal potansiyelin (μ), sıcaklığa göre birinci türevi sürekli fakat ikinci türevi süreksiz olan bir dönüşüm “ikinci-dereceden faz dönüşümü” dır.

Kimyasal potansiyelin sıcaklıkla dönüşüm grafiğinin eğiminin sürekli olması faz dönüşümünde hacim, entropi ve dolayısıyla entalpinin değişmeyeceği anlamına gelir (Şekil 2.1-b). Faz dönüşünde ısı sığası süreksizdir, fakat sonsuz olacağı anlamına gelmez. Düşük sıcaklıklarda metallerde iletken- süper iletken dönüşümü, ikinci-dereceden faz dönüşümlerine örnek verilebilir.

Birinci-dereceden faz dönüşümü olmadığı halde, dönüşüm sıcaklığında ısı sığasının sonsuz olduğu bir faz dönüşümü için “ λ -dönüşümü” ifadesi kullanılır. Bu tip bir dönüşüm gösteren bir sistemin ısı sığası, dönüşümden çok önce artmaya başlar ve ısı sığası eğrisinin şekli “ λ ” harfine benzer (Atkins, 1998).



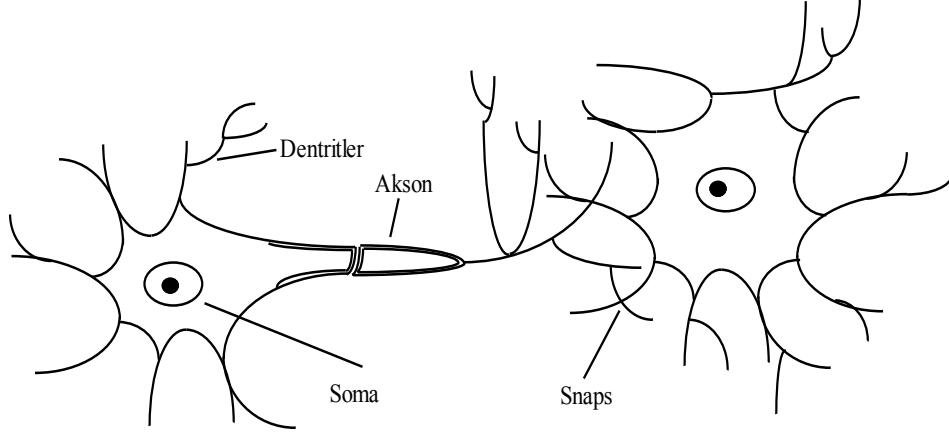
Şekil 2.1 Birinci ve ikinci dereceden faz geçişleri.

2.8 Yapay Sinir Ağları

Yapay sinir ağları (YSA), biyolojik sinir ağlarından esinlenerek modellenmiş olup, öğrenme yolu ile yeni bilgileri oluşturabilme yeteneğine sahip bir bilgi işleme tekniğidir. Bu nedenle, yapay sinir ağları, mantıksal algoritmanın kurulmasının zor olduğu durumlarda, daha çabuk ve daha nitelikli sonuç elde edilmesini sağlar (Beken, 2010b).

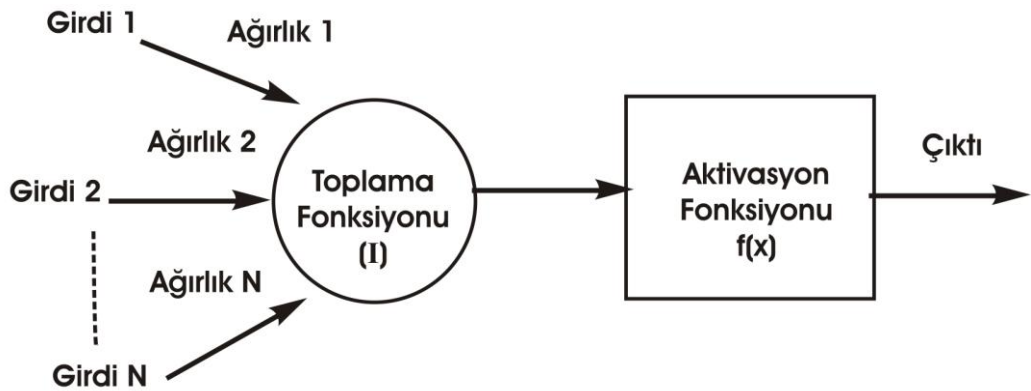
2.8.1 Biyolojik Ve Yapay Sinir Ağı Hücresi

Nöronlar dentritler vasıtasıyla giriş uyarısını alır (Şekil 2.2). Dentritler tarafından alınan bir giriş, harekete geçirici (tetikleyici) veya yasaklayıcı olabilir. Girişler toplanır ve nöron gövdesine yerleştirilir. Bu giriş, belirli bir eşik değerini aştığı zaman, hücre diğer hücelere aksonu vasıtasıyla bir etki iletir. Bu basit anlatım yapay nöron için bir model oluşturur.



Şekil 2.2 Biyolojik nöron/ sinir hücresinin şematik görünümü

Bir nöron/işlem elemanı (Şekil 2.3), kendine gelen girişleri toplayan ve sadece girişlerin toplamı iç eşik değerini aştığında bir çıkış üreten işlem elemanıdır. Bir eşik birimi olarak nöron, snapslarındaki sinyalleri alır ve hepsini toplar. Eğer toplanan sinyal gücü, eşiği geçecek kadar güçlü ise, diğer nöronları ve dentritleri uyarmak üzere akson boyunca bir sinyal gönderilir. Kesişen dentritlerde oluşan snapslarca tutulan bütün sinyalleri soma toplar. Toplam sinyal daha sonra nöronun iç eşik değeri ile karşılaştırılır ve eşik değerini aşmışsa aksona bir sinyal gönderir. İşte yapay sinir ağları, bu basit nöronların (düğümelerin ya da ünitelerin) birbirine bağlanarak bir ağa dönüştürülmesiyle meydana gelir (Karlık, 1994).



Şekil 2.3 Nöron modeli

2.9 Yapay Sinir Ağı Hücresi

Yapay sinir ağları, bir başka deyişle nöromorfik sistemler; yapay sinir hücrelerinin paralel olarak bağlanmasıyla oluşmuştur. Mühendislik biliminde “proses elemanları” olarak da adlandırılan bu hücrelerin birbirlerine paralel olarak bağlandıkları ve her bağlantının bir değeri olduğu kabul edilmektedir.

Proses elemanları 5 temel kategoride incelenmektedir: girdiler, ağırlıklar, toplama fonksiyonu, aktivasyon fonksiyonu ve hücre çıktısı (Hassoun, 1995).

- **Girdiler**

Bir proses elemanına dış dünyadan ya da diğer hücrelerden gelen bilgilerin tümü “girdi” olarak adlandırılır. Girdiler, tamamıyla öğrenilmesi istenen problemle ilgili örnekler tarafından belirlenir (Öztemel, 2006).

- **Ağırlıklar**

Ağırlıklar bir yapay hücreye gelen bilginin hücre üzerindeki etkisini gösteren faktördür. Örneğin Şekil 2.3’ te görülen “Ağırlık 1”, Girdi 1’in hücre üzerindeki etkisini göstermektedir.

Ağırlıkların küçük ya da büyük olmasından, ağ üzerinde etkisinin hangi yönde olduğunu yorumlamak mümkün değildir; ancak ağırlığın sıfır olması o ağ için oldukça önemlidir. Çünkü bu durumda ağırlığın, girdi üzerinde hiçbir etkisi olmayacaktır.

- **Toplama Fonksiyonu**

Toplam fonksiyonu, ağa gösterilen probleme en uygun fonksiyon aracıyla, bir YSA hücresine gelen girişleri toplar. Bu işlem, genellikle ağırlıklı toplamın bulunması; yani her gelen girdi değerinin kendi ağırlığıyla çarpılarak toplanması şeklinde gerçekleştirilir. Böylece ağa gelen net girdi değeri elde edilmiş olur. Net girişlerin toplamı,

$$I = \sum_{i=0}^n x_n W_n = x_1 W_1 + x_2 W_2 + \dots + x_n W_n \quad (2.40)$$

bağıntısıyla elde edilir. Burada, $x_1, x_2, \dots, x_n$ ağa gösterilen girişleri, $W_1, W_2, \dots, W_n$ ise bu girişlere ait ağırlıkları göstermektedir.

Net girdilerin hesaplanmasında ağırlık toplamı dışında kullanılabilecek başka fonksiyonlar da söz konusudur:

- **Maksimum bulma:**

$$\text{Net girdi} = \text{Max}(x_i W_i) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (2.41)$$

Bir YSA hücreğine gelen n adet girdinin her birinin kendi ağırlığıyla çarpılması sonucu elde edilen sonuçlardan en büyüğü, net girdi olarak kabul edilir.

- **Minimum bulma:**

$$\text{Net girdi} = \text{Min}(x_i W_i) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (2.42)$$

Bir YSA hücreğine gelen n adet girdinin her birinin kendi ağırlığıyla çarpılması sonucu elde edilen sonuçlardan en küçüğü, net girdi olarak kabul edilir.

- **Çoğunluk bulma:**

$$\text{Net girdi} = \sum_i^n \text{sgn}(x_i W_i) \quad (2.43)$$

YSA' ya gösterilen n adet girdi, kendi ağırlıklarıyla çarpıldıktan sonra pozitif ve negatif değerli olanların sayısı bulunur. Büyük olan sayı hücrenin net girdisi olarak kabul edilir.

- **Kümülatif toplam:**

$$\text{Net girdi} = \text{Net(eski)} + \sum_i (x_i W_i) \quad (2.44)$$

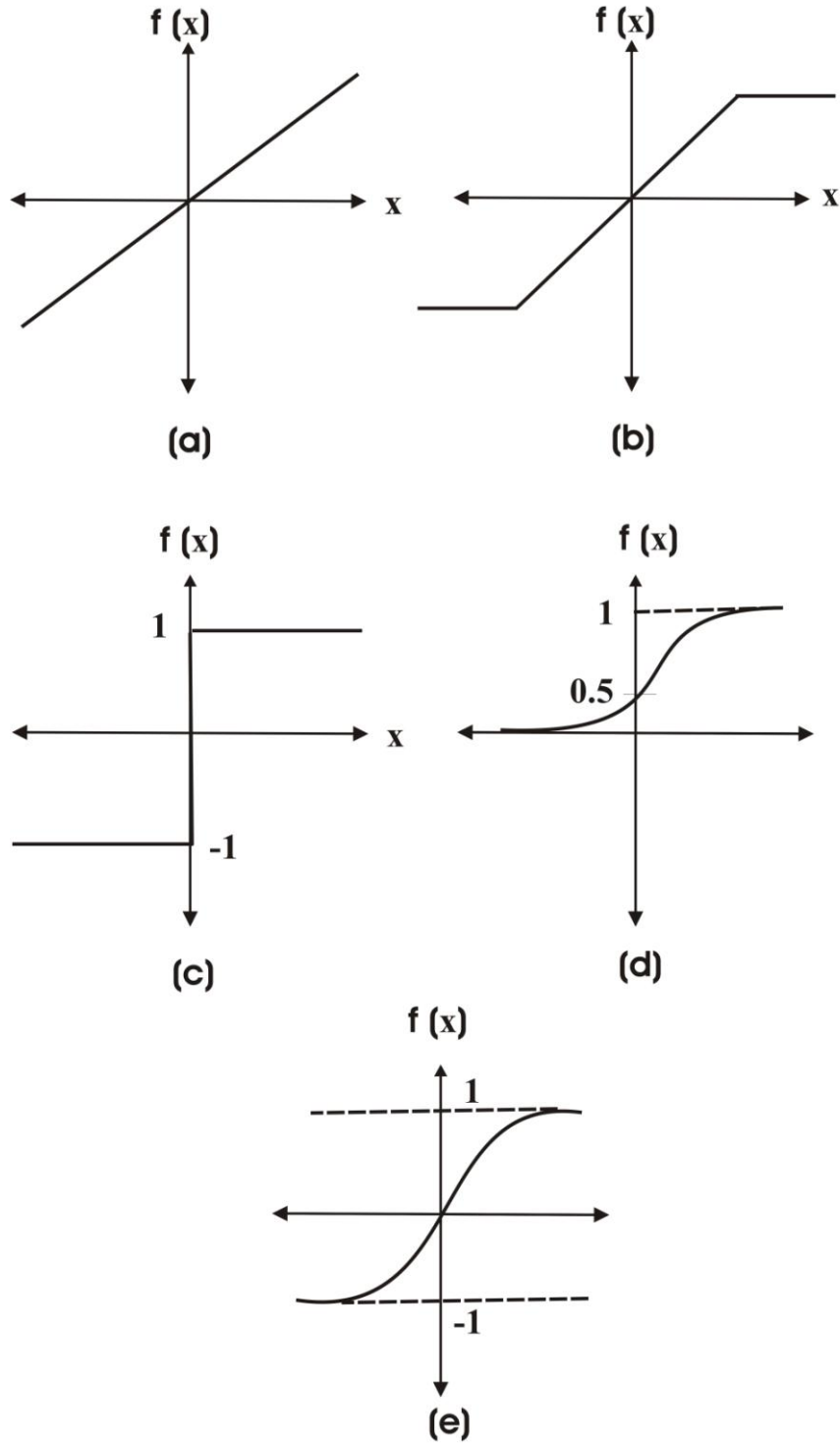
Hücreye gelen bilgiler ağırlıklı toplama yöntemiyle toplanarak ve ağa daha önce gelen bilgilere eklenerek hücrenin net girdisi elde edilir.

- **Aktivasyon (Eşik) Fonksiyonu**

Transfer ya da eşik fonksiyonu olarak da adlandırılan aktivasyon fonksiyonu, toplama fonksiyonu sonucu elde edilen her girdi değerine karşılık çıkış üreten fonksiyon olarak açıklanabilir. Yaygın olarak kullanılan beş aktivasyon fonksiyonu; doğrusal fonksiyon, doyumlu doğrusal fonksiyon (rampa), basamak fonksiyonu, sigmoid fonksiyonu, hiperbolik tanjant fonksiyonudur (Şekil 2.4) (Bu eşik fonksiyonlarının matematiksel gösterimleri ise Çizelge 2.1'de verilmiştir). Ancak bazı modeller (çok katmanlı algılayıcılar) aktivasyon fonksiyonunun türevinin alınabilir olmasını şart koşmaktadır. Bu nedenle sigmoid fonksiyonu diğer aktivasyon fonksiyonlarıyla kıyaslandığında daha çok tercih edilmektedir (Karlık, 1994).

Çizelge 2.1 Yaygın olarak kullanılan eşik fonksiyonları matematiksel gösterimleri

Aktivasyon Fonksiyonu	Fonksiyon İşlevi
Doğrusal fonksiyon $f(NE T) = NE T$	Gelen girdiler tümüyle hücre çıkışı olarak kabul edilir.
Doyumlu doğrusal fonksiyonu $f(NE T) = \begin{cases} NE T & 0 < NE T < 1 \\ 0 & NE T \leq 0 \\ 1 & NE T \geq 1 \end{cases}$	Gelen net girdi değeri 0, 1'den büyük ya da küçük olmasına bağlı olarak, çıkış değerine 0 ya da 1 değeri atanır. 0 ve 1 arasında net girdi değeri çıkışa atanır.
Basamak Fonksiyonu $f(NE T) = \begin{cases} NE T > eşik \text{ değeri} & 1 \\ NE T \leq eşik \text{ değeri} & 0 \end{cases}$	Gelen net girdi değeri, belirlenen bir eşik değerinin altında veya üstünde olmasına göre hücrenin çıkışı 0 ya da 1 olarak belirlenir.
Sigmoid fonksiyonu $f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}}$	Sigmoid aktivasyon fonksiyonu sürekli ve türevi alınabilir bir fonksiyondur. Doğrusal olmayışı dolayısıyla yapay sinir ağı uygulamalarında en sık kullanılan fonksiyondur. Bu fonksiyon girdi değerlerinin her biri için sıfır ile bir arasında bir değer üretir.
Hiperbolik tanjant fonksiyonu $f(NE T) = \tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} = \frac{e^{2x} - 1}{e^{2x} + 1}$	Problemin girişlerine karşılık gelen çıkış değerlerinin tanjant fonksiyonuna göre dağılım gösterdiği durumlarda kullanılır. Gelen net girdi değerinin tanjant fonksiyonundan geçirilmesi ile hesaplanır.



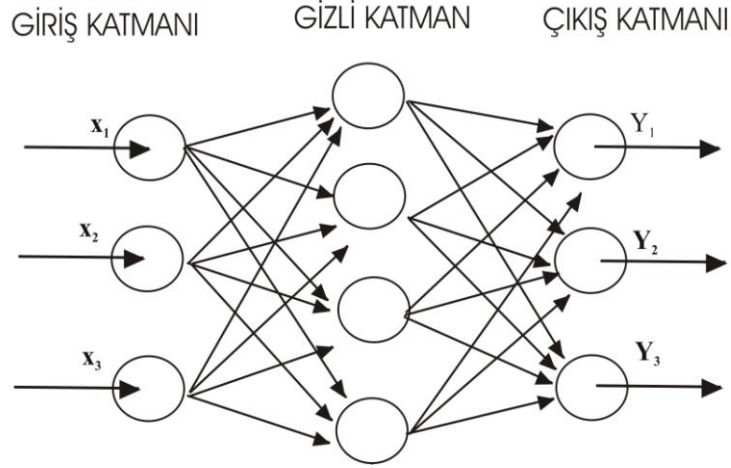
Şekil 2.4 Yaygın olarak kullanılan eşik fonksiyonları: a)Doğrusal fonksiyon, b)Doyumlu doğrusal (Rampa) fonksiyon, c) Basamak fonksiyonu, d)Sigmoid fonksiyonu, e)Hiperbolik tanjant fonksiyonu

- **Hücre Çıktısı**

Toplama fonksiyonu ile elde edilen net girdi değerinin, aktivasyon fonksiyonu ile işlenmesiyle belirlenen çıktı değeridir.

2.10 Yapay Sinir Ağlarının Genel Yapısı

Nöronlar, yani proses elemanları bir araya gelerek yapay sinir ağlarını oluştururlar. YSA' yı oluşturan nöronlar 3 katman halinde ve paralel olarak ağa yerleşmiş durumdadırlar (Şekil 2.5). Bu katmanlar: Giriş katmanı, gizli katman ve çıkış katmanıdır (Hagan, Demuth ve Beale, 1996).



Şekil 2.5 Üç katmanlı basit bir YSA örneği

2.10.1 Giriş Katmanı

Yapay sinir ağına dış dünyadan alınan girdilerin ağa sunulduğu terminallerdir. Bu katmanda nöron sayısı, giriş katmanı verilerinin sayısı kadardır ve her bir giriş nöronu bir veri alır. Burada veri, işlenmeden bir sonraki katman olan gizli katmana geçer.

2.10.2 Gizli Katman

Gizli katman, ağın temel işlevini gören katmandır. Problemin özelliklerine göre gizli katman sayısı değişkenlik göstermektedir. Gizli katman, giriş katmanından aldığı ağırlıklandırılmış veriyi probleme uygun bir fonksiyonla işleyerek bir sonraki katmana iletir. Gizli katmanda kullanılan nöron sayısı oldukça önemlidir; çünkü gereğinden az nöron kullanılması durumunda elde edilen çıkışların yeterince duyarlı olması beklenemez. Fakat gerektiğinden çok sayıda nöron kullanılması durumunda da aynı ağda yeni tip veri gruplarının işlenmesinde hesaplama karmaşıklığı ortaya çıkmaktadır.

2.10.3 Çıkış Katmanı

Çıkış katmanı, YSA' nın en uç katmanıdır. Gizli katmandan aldığı veriyi, ağıın kullandığı fonksiyonla (aktivasyon fonksiyonu) işleyerek çıktı üretir. Çıkış katmanındaki nöron sayısı, ağa sunulan her verinin çıkış sayısı kadardır. Bu katmandan elde edilen değerler, söz konusu problem için YSA' nın çıkış değerleridir.

2.11 Yapay Sinir Ağlarının Temel Görevi

Yapay sinir ağları, insanlar tarafından gerçekleştirilmiş örnekleri (gerçek beyin fonksiyonunun ürünü olan örnekleri) değerlendirerek olayları öğrenebilen, çevreden gelen sinyallere karşı nasıl tepkiler üretileceğini belirleyen, adaptif bilgi işleme ile ilgilenen bir bilim dalıdır (Haykin, 1994).

YSA, insan beyninin fonksiyonel özelliklerine benzer şekilde, bilgi depolama, ilişkilendirme, genelleme ve eksik bilgiyle çalışabilme gibi temel özellikleri sayesinde birçok alanda karşımıza çıkmaktadır. Özellikle belirli bir algoritma veya formülasyon kullanılarak çözülemeyen problemlerin çözülmesi için yapay zeka sistemleri geliştirilmiştir. Bunlardan biri de yapay sinir ağları modelidir. Problemin çözümünü sağlayan bir algoritma söz konusu ise geleneksel bilgisayar sistemleri kullanılarak problem çözülebilmektedir. Ancak problemin çözümünü veren bir yöntemin olmadığı durumlarda problemleri çözmek için yapay zeka sistemlerinden biri olan yapay sinir ağları yöntemi karşımıza çıkmaktadır. Kendisine gösterilen bir girdi setine karşılık gelebilecek çıktı setlerini üretebilmeyi amaçlayan yapay sinir ağları, öncelikle ilgili olayın örnekleri ile eğitilerek, genelleme yapabilecek yeteneği kazanır. Bu genelleme ile de benzer olaylara karşılık gelen çıktı setleri belirlenir.

Yapay sinir ağlarının karakteristik özellikleri, uygulanan ağ modeli ile ilişkili olmakla birlikte, aşağıda açıklanan bazı temel ortak özelliklere sahiptirler:

2.11.1 Öğrenme

Yapay sinir ağları, makine öğrenmesi gerçekleştirirler. YSA, ilgili olayın örnekleri arasında ilişki kurarak benzer olaylar karşısında mantıklı karar verebilme yeteneği kazanır.

Öğrenme kavramı farklı şekillerde tanımlanmaktadır. Ancak temel olarak, Simon tarafından zaman içinde yeni bilgilerin keşfedilmesi yolu ile davranışların iyileştirilmesi şeklinde tanımlanmaktadır (Hopfield, 1982). Makine öğrenmesi ise bilgisayarın bir olay ile ilgili

bilgileri ve tecrübeleri öğrenerek gelecekte oluşacak benzeri olaylar hakkında kararlar verebilmesi ve problemlere çözümler üretebilmesi şeklinde açıklanabilir. Ancak Simon'ın öne sürdüğü açıklamada iyileştirme kavramına dikkat çekmek gerekmektedir. Bilgisayarın öğrenebilmesi ve tecrübe sahibi olabilmesi, bilgisayarın ilgili olay hakkında bilgiler ile donatılmasına bağlıdır. Yapay sinir ağları yolu ile öğrenen bilgisayarların bilgiler ile donatılması ise örnekler ile mümkündür. Öğrenilecek olay ile ilgili bütün örnekler defalarca gözden geçirilip tekrarlanarak olay ile ilgili genellemeler yapılmaktadır.

2.11.2 Bilgi Depolama

Yapay sinir ağlarında bilgi ağın bağlantılarının değerleri ile ölçülmekte ve bağlantılarda saklanmaktadır. Diğer programlarda olduğu gibi veriler, bir veri tabanında veya programın içinde gömülü değildir.

2.11.3 İlişkilendirme ve Genelleme

YSA kendisine gösterilen örnekler doğrultusunda genelleme yapar ve bu genelleme sayesinde de benzer olaylara karşılık gelen çıktı setlerini belirler. Başka bir deyişle, eğitim esnasında kullanılan nümerik bilgilerden yararlanarak, eşleştirmeyi betimleyen genel özellikleri çıkarır ve eğitim sırasında kullanılmayan girdiler için de anlamlı yanıtlar üretebilir. Ancak ağın örnekler arasında doğru ilişki kurarak doğru bir şekilde öğrenmeyi gerçekleştirebilmesi, yani ağın başarısı, seçilen örnekler ile doğru orantılıdır; ağa olay bütün yönleri ile gösterilemezse ağ yanlış çıktılar üretebilir (Efe ve Kaynak, 2000).

2.11.4 Kendi Kendini Organize Etme

Yapay sinir ağlarının örnekler ile kendisine gösterilen yeni durumlara adapte olması ve sürekli yeni olayları öğrenebilmesi mümkündür.

2.11.5 Biçim tanıma ve sınıflandırma

Yapay sinir ağları, kendilerine örnek olarak gösterilen örüntüler arasında ilişki kurabilir. Dolayısıyla kendisine verilen örneklerin kümelenmesi ile bir sonraki verinin hangi örüntüye dahil olacağına doğru bir şekilde karar verebilirler.

2.11.6 Hata toleransına sahiptirler

Klasik hesaplama yöntemlerinde, eksik bilgi olması durumunda sistemin çalışmamasına

karşın, yapay sinir ağları eldeki doğru verilerle doğru bir şekilde eğitildikleri sürece, eksik bilgi söz konusu olduğunda da sonuç üretebilirler. Ayrıca ağın bazı hücrelerinin bozulması durumunda, zarar gören hücrelerin fonksiyonuna bağlı olarak sistem performansında düşme görülür; ancak sistem durma noktasına gelmez.

2.12 Yapay Sinir Ağları Modelleri

YSA modellerini, ağın yapısına ve eğitme algoritmalarına göre iki grupta ele alabiliriz:

2.12.1 Yapılarına Göre Yapay Sinir Ağları

Yapay sinir ağları içerdiği nöronların birbirine bağlantı şekline göre ileri ve geri beslemeli olarak ikiye ayrılır:

- **İleri beslemeli yapay sinir ağları**

İleri beslemeli ağlarda nöronlar girişten çıkışa doğru düzenli katmanlar şeklindedir. Her bir katmandaki hücreler, sadece önceki katmanın hücrelerince beslenir ve böylece bilgi akışı sadece ileriye doğru olur (Beken, 2010a).

- **Geri beslemeli yapay sinir ağları**

En az bir hücre, kendisinden sonraki katmanlardaki hücrelerce beslenir. Bir katmandan diğerine veya kendisine doğru uzanan ağırlıklar yoluyla geri besleme bağlantılarına izin veren daha genel bir ağ yapısı gösterir. Yani geri beslemeli sinir ağı, ileri beslemeli bir ağın çıkışlarının girişlere bağlanması ile elde edilir

2.12.2 Öğrenme Algoritmalarına Göre Yapay Sinir Ağları

Yapay sinir ağlarının ilgili olayı öğrenmeleri için eldeki doğru örneklerin kullanılarak, ağın genelleme yeteneğine kavuşturulmasına “eğitme” denir. Eğitme algoritmaları YSA’ nın önemli unsurlarından biridir. Çünkü eğitme algoritması, eldeki problemin özelliğine göre öğrenme kuralının YSA’ ya nasıl adapte edileceğini belirler. Kullanımı yaygın olan üç çeşit eğitme algoritması vardır:

- **Öğreticili eğitme**

Öğreticili eğitimde, eğitme örneklerinin tamamı için $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ şeklindeki giriş vektörlerine karşılık gelen $(y_1, y_2, \dots, y_n)$ şeklindeki çıkış vektörleri tam ve doğru olarak bilinmelidir. Böylece bu girdi ve çıktı setine uygun öğrenme kuralı uygulanarak sistem eğitilir.

- **Skor ile eğitime**

Skor ile eğitmede giriş verilerine karşılık gelen çıkış verileri tam olarak bilinmemektedir. Çıkış işareti yerine skor verilir ve ağın değerlendirilmesi yapılır.

- **Kendini düzenleme ile eğitime**

Probleme yönelik giriş verilerine karşılık gelen çıkış verilerinin mevcut olmadığı koşulda giriş verileri gruplandırılarak, uygun öğrenme kuralı ile eğitildikten sonra, herhangi bir girişin eğitime sınıflarından hangi sınıfa ait olduğunun belirlendiği eğitime algoritmasıdır. Kendini düzenleyen ağ, giriş işaretine göre kendini organize eder. Bu eğitime tipi, olasılık yoğunluk fonksiyonlarına, sınıflandırma ve şekil tanıma problemlerine uygulanabilir.

2.13 Yapay Sinir Ağlarında Öğrenme

Yapay sinir ağlarında proses elemanları birbirlerine bağlıdır. Her bağlantının bir ağırlık değeri vardır. YSA hücreleri, kendisine örnekler gösterildikçe bu ağırlık değerlerini değiştirirler. Amaç, ağa gösterilen örnekler için doğru çıktıları üretecek ağırlık değerlerini bulmaktır. Bu işleme “öğrenme” denir. Öğrenme olayının iki aşaması vardır. Birinci aşamada ağa gösterilen örnek için ağın ürettiği çıktı belirlenir. Bu çıktı değerinin doğruluk derecesine göre, ikinci aşamada ağın bağlantılarının sahip olduğu ağırlıklar değiştirilir. Ağın çıktısının belirlenmesi ve ağırlıkların değiştirilmesi, belirli kurallara göre yürütülmektedir. Bu kurallara “öğrenme kuralı” denir. Günümüzde kullanılan birçok öğrenme kuralı vardır. En çok kullanılan öğrenme kuralları şunlardır:

2.13.1 Rastlantısal (Hebb) öğrenme kuralı

Donald Hebb, 1949 yılında yayınlamış olduğu “The Organization of Behaviour” adlı kitabında hücresel seviyede beyinin öğrenme mekanizmasından bahsetmiştir (Hebb, 1949). Hebb’in biyolojik öğrenme kuralına göre ise; bir nöronun dentrit yoluyla gelen ve bir akson yoluyla alınan giriş, onun bir darbe üretmesine sebep olur. Böylece sonraki aksonal girişlerin darbe üretme olasılığı artar.

2.13.2 Performans (Widrow ve ADALINE) öğrenme kuralı

ADALINE, yapay sinir ağlarının nasıl çalıştığını ve yapılarını anlamak bakımından çok önemlidir. ADALINE, Widrow ve Hoff (Hopfield ve Tank, 1985) tarafından 1959 yılında geliştirilmiş olup, adaptif doğrusal eleman (Adaptive Linear Element) ağının kısaltılmış

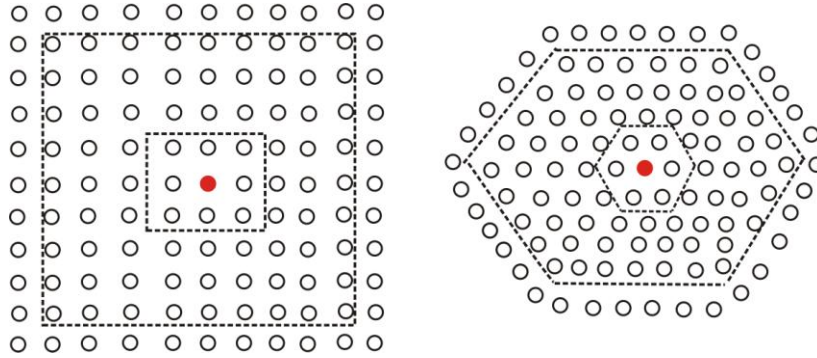
söylenişidir. Genel olarak ADALINE bir proses elemanından (ADALINE ünitesi) oluşan bir ağıdır.

Bu öğrenme kuralı, en küçük ortalamaların karesi temeline dayanmaktadır. Öğrenme kuralı, ağıın çıktısını beklenen çıktı değerine yaklaştıracak şekilde, ağırlıkların değiştirilmesi prensibine dayanır.

2.13.3 Kompetitif (Kohonen) öğrenme kuralı

Kohonen rekabete dayalı bir öğrenme kuralıdır ve temeli bir yarışma stratejisine dayanır. Bu strateji doğrultusunda, kazanan işlem elemanının ağırlıkları değiştirilir. Kohonen ağında giriş katmanına ek olarak, birbirleriyle topolojik olarak ilişkili nöronlardan oluşan tek bir çıkış katmanı vardır (Şekil 2.6). Her bir giriş, çıkış katmanındaki her bir nörona bağlıdır (Kohonen, 1984).

Ağ, önce rastgele ağırlıklarla çalışmaya başlar. Herhangi bir giriş uygulandığında, giriş vektörüne Öklid uzaklığı en az olan nöron seçilir ve bu nörona gelen bağlantı giriş ağırlıkları, giriş vektörüne yaklaşacak şekilde yenilenir. Bu kazanan nöron ile onun topolojik komşuluğunda bulunan belli sayıda nörona karşılık gelen ağırlıklar da benzeri şekilde değiştirilir.



Şekil 2.6 İki boyutlu (2-B) Kohonen ağı ve topolojik komşuluk ilişkisi

2.13.4 Adaptif Rezonans Teorisi (ART) öğrenme kuralı

Bu ağlar, Grosberg' in 1976 yılında biyolojik beynin fonksiyonlarına yönelik olarak yaptığı çalışmalar neticesinde ortaya çıkmıştır. ART ağlarında öğrenme, doğru bilgilerin belirlenerek hafızaya alınması anlamına gelmektedir. Öğrenme sırasında kullanılan örneklerden öğrenilen bilgilere dayanarak daha sonra görülmemiş örnekler hakkında yorumlar yapılabilir.

ART ağırları, oldukça hızlı ve kararlı bir şekilde öğrenme gerçekleştirirler. Ayrıca ağı sunulan farklı nitelikteki ve değişik durumlardaki örnekler karşısında kendi kendilerine kararlı bir yapı oluşturabilirler. Ağı sunulan yeni bir girdi söz konusu olduğunda yeni kod (sınıf) oluşturulur. Bu da ağı büyümesine neden olabilir ve ağı bütün kapasitesini kullanana kadar devam eder.

2.13.5 Genelleştirilmiş delta kuralı

Çok katmanlı ağı öğrenme kuralı, en küçük kareler yöntemine dayalı “Delta Öğrenme Kuralı”nın genelleştirilmiş halidir. Ağı öğrenme gerçekleştirebilmesi için, eğitim seti adı verilen ve örneklerden oluşan bir sete ihtiyaç vardır. Bu set içinde, hem ağı öğrenmesi istenen problemle ilgili girdiler hem de bu girdi değerlerine karşılık gelen çıktı değerleri yer almaktadır. Genelleştirilmiş Delta kuralı iki aşamadan oluşur:

- **İleri doğru hesaplama**

Bu safhada bilgi işleme süreci, eğitim setindeki bir örneğin girdi katmanından ağı gösterilmesi ile başlar. Gelen girdiler hiçbir değişiklik olmadan ara katmana gönderilir. Önce ara katmandaki proses elemanlarına gelen net girdi hesaplanır. Sonra da bu net girdinin aktivasyon fonksiyonundan (sigmoid fonksiyonu) geçirilmesiyle ara katman elemanlarının çıktısı hesaplanır.

- **Geriye doğru hesaplama**

Hatanın geriye yayılması algoritması, genelleştirilmiş delta kuralını öğrenme için kullanan ve karesi alınmış hata fonksiyonunu minimize eden kodlu bir algoritmadır. Bu YSA modelinin eğitime işleminin akış diyagramı, Şekil 2.7’ de verildiği gibidir.

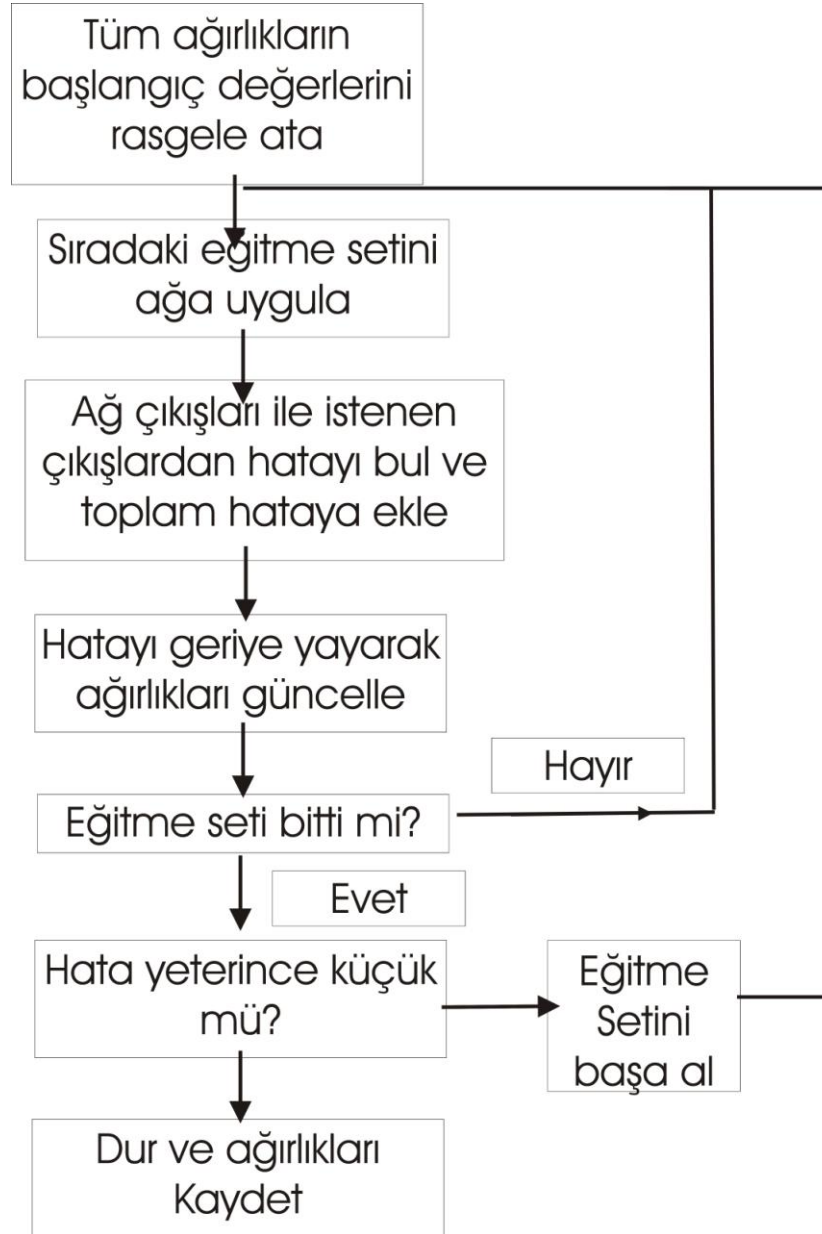
Ağı sunulan girdi için ağı ürettiği çıktı, ağı beklenen çıktıları ile karşılaştırılır. Bunların arasındaki fark hata olarak kabul edilir. Amaç bu hatanın minimize edilmesidir. Geriye doğru hesaplama yöntemi, hata oranının, ağı ağırlık değerlerine dağıtılarak, bir sonraki iterasyonda daha da azaltılması prensibine dayanır.

Ağı ağırlıklarını değiştirmek için 2 durum söz konusudur:

- Ara katman ile çıktı katmanı arasındaki ağırlıkların değiştirilmesi
- Ara katmanlar arası veya ara katman girdi katmanı arasındaki ağırlıkların değiştirilmesi

Hatanın geriye yayılması algoritması genellikle iyi bir performans göstermesine rağmen; bu algoritma, bir gradyant arama tekniği olduğu için, global minimum yerine, en küçük kareler

fonksiyonunun bir lokal minimumunu bulabilmektedir. Performansı artırmak ve lokal minimum problemini azaltmak için; gizli düğümler ilave edilmesi, ağırlıkların ayarlanması için kullanılan öğrenme katsayısının azaltılması ve farklı rastgele ağırlık setlerinden başlayarak birçok defa eğitme işleminin tekrarlanması öneriler arasındadır (Rumelhart, Hinton ve Williams, 1986).



Şekil 2.7 Hatanın geriye yayılması algoritmasının akış diyagramı

2.14 Ağın Performansı

Yapay sinir ağlarının bilinen örneklerden belirli bilgileri çıkartarak bilinmeyen örnekler hakkında yorumlar yapabilme yeteneği “adaptif öğrenme” olarak açıklanır. Ağ bu yeteneklerini öğrenme sırasında kazanır. Diğer bir deyişle zamanla kendisini ilgili olaya adapte ederek genelleme yapabilecek yeteneğe kavuşurlar. Ancak bazı durumlarda eğitilen çok katmanlı ağın, eğitim setindeki bütün örneklerle %100 doğru cevap üretiyor olması, performansının iyi olduğunu göstermez. Bu durumda öğrenen ağların beklenen performansı gösterip göstermeyeceklerinin ölçülmesi gerekmektedir. İlk aşamada, ağa sadece eğitim setindeki örnekler gösterilir. Ağ bunları öğrenince ve genelleme yeteneği kazandırılınca (hepsi için veya kabul edilebilir orandaki kısmı için doğru cevaplar üretmeye başlayınca), ağa hiç görmediği örnekler gösterilir. Ağın eğitimi tamamlandıktan sonra performansını ölçmek için yapılan bu denemelere ise test etme denir ve ağın performansı bu görmediği örnekler karşısında ürettiği doğru cevapların oranı ile ölçülür. Böylece ağın aşırı eğitilip eğitilmediği de test metoduyla saptanmış olur. Ağın performansı ise, örneklerin doğru bir şekilde seçilmesi, ağa sunulması, girdi ve çıktı değerlerinin sayısal gösterimi, öğrenme ve momentum katsayıları ile iterasyon sayısı ile ilişkilendirilebilir.

2.14.1 Örneklerin seçilmesi

Örneklerin seçilmesi ağın performansını yakından ilgilendiren bir konudur. Çünkü ağ bu örnekleri dikkate alarak ağırlıklarını değiştirmektedir. Seçilen örneklerin problem uzayını temsil edebilecek nitelikte olması çok önemlidir. Bazı çok katmanlı ağ tasarımcıları problem uzayının sadece bir dilimini gösteren örnekleri ağa göstermekte fakat tamamı ile ilgili yorumlar yapmasını beklemektedir. Ancak ağa problem uzayının sadece uç değerlerinin gösterilmesi durumunda, ağın bütün problem uzayını öğrenmesi mümkün değildir. Bu nedenle doğru bir şekilde öğrenmenin gerçekleşmesi için, problem uzayının her bölgesinden ve tüm uzayı temsil eden örnekler seçilmesi gerekmektedir.

2.14.2 Örneklerin ağa sunulması

Çok katmanlı ağın proses elemanlarını birbirine bağlayan bağlantılarının (ağırlıkların) başlangıç değerlerinin atanması da ağın performansı ile yakından ilgilidir. Genel olarak ağırlıklar belirli aralıklarda atanmaktadır. Bu aralık, eğer büyük tutulursa ağın yerel çözümler arasında sürekli dolaştığı, küçük olması durumunda ise öğrenmenin geç gerçekleştiği

görülmüştür. Bu değerlerin atanması için henüz belirlenmiş bir yöntem yoktur. Rastgele olarak atanmaları istenmektedir. Ancak bugüne kadar gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda -1 ile 1 arasındaki değerlerin başarılı sonuçlar ürettiği gözlemlenmiştir. Ayrıca çok katmanlı ağlarda, genel olarak sigmoid aktivasyon fonksiyonu kullanılmaktadır. Bu fonksiyonun özelliklerinden birisi de sadece 0 ve 1 arasında bir değer üretmesinin mümkün olmasıdır. Eğer çıktı değerlerinin 1'den büyük veya 0'dan küçük olması isteniyor ise o zaman sigmoid fonksiyonundan faydalanmak mümkün olmaz. Eğer problemin çözümü için aktivasyon fonksiyonu olarak sigmoid fonksiyonu kullanılıyorsa, o zaman beklenen çıktıların 0-1 arasına indirgenmesi ve çıktılar üretildikten sonra orijinal değerlerine dönüştürülmeleri gerekmektedir. Bu durum ise “normalizasyon” olarak ifade edilmektedir.

2.14.3 Girdi ve çıktı değerlerinin gösteriminin belirlenmesi

Örneklerin belirlenmesi kadar ağı sunulacak girdi ve çıktı değerlerinin gösterimi de son derece önemlidir. Yapay sinir ağları, sadece rakamlarla çalışan bir sistem olması nedeniyle, ağı gösterilen girdi/çıktı çiftlerinden oluşan örneklerin sayısal olmayan faktörleri içermesi durumunda ağı eğitilmesi mümkün olmayacaktır. Bu nedenle hem girdi değerlerinin hem de beklenen çıktı değerlerinin sayısal olarak gösterilmesi gerekmektedir.

2.14.4 Öğrenme ve momentum katsayıları

YSA ile ilgili bir başka sorun da, düzgün bir öğrenme katsayısının (ε) ayarlanmasıdır. Ağırlıkları çok yüksek tutmak davranışın bozulmasına sebep olabilir. Bu nedenle öğrenme katsayısını (Öğrenme katsayısı, $0.01 < \varepsilon < 1$ aralığında seçilen sabit bir sayıdır) küçük tutmak gereklidir. Öte yandan, çok küçük bir öğrenme oranında ise, öğrenme işleminin yavaşladığı görülmektedir. İşte bu sebeplerden ötürü, momentum (α) fikri ortaya atılmıştır. Momentum, mevcut delta ağırlığı üzerinden önceki delta ağırlığının belirli bir kısmını besler. Böylece daha düşük öğrenme katsayısı ile daha hızlı öğrenme elde edilir. Momentum katsayısı genellikle $0 < \alpha < 1$ aralığında değişen bir sayıdır (Karlık, 1994).

2.14.5 İterasyon sayısı

Çok katmanlı ağ modelinde ağı aşırı derece eğitilmesi, ağı performansını düşürmektedir. Çünkü ağ problem uzayına çözüm üretecek ağırlıkları bulduktan sonra eğitime devam edilirse, sisteme bu ağırlıkları yeniden düzenleme olanağı sunulacaktır. Böylece bu ağırlıklar değiştirilerek en iyi çözümü üreten ağ kötü çözüm üretir hale getirilecektir. O nedenle ağı

eğitiminin ne zaman durdurulması gerektiği konusunda da karar vermek gerekecektir. Bu da ağın başarısını ve performansını etkilemektedir. Genel olarak iki tür durdurma kriteri kullanılmaktadır. Bunlardan biri hatanın belirli bir değerin altına düşmesi halinde sistemin durdurulmasıdır. Ancak hatanın hangi değerlerin altına düşebileceğinin kestirilemediği durumlarda, ağın belirli bir iterasyon sayısını tamamlaması halinde sistem sonlandırılır. İterasyon işlemindeki bu kritik değer ise, birkaç deneme yaptıktan ve hata grafikleri incelendikten sonra saptanabilir.

3. DENEYSEL ve SİMÜLASYON YÖNTEMİ

3.1 Literatürde Yapılan Çalışmalar

Literatürde yapay sinir ağları modellemesinin gerçekleştirildiği bir çok çalışma yer almaktadır. Bu çalışmalardan biri, polimerlerin dinamik mekanik özellikleri incelenmesi ve viskoelastik niceliklerinin (zorlanım ve sönüm çarpanları) belirlenmesinde yapay sinir ağları modellemesinin geliştirilmesine yöneliktir (Zhang ve Friedrich, 2003). Bir diğer çalışma ise elektrik boşalmanın etkisiyle oluşan elektromanyetik alan ışınlamının incelenmesinde yapay sinir ağları uygulamaları olarak karşımıza çıkmaktadır (Economou, Fotis, Maris ve Liatsis 2007). Bunun dışında yüksek enerji ve nükleer fiziğinde de YSA uygulamalarının yapıldığı çalışmalar bulunmaktadır (Müller, 2003).

Bu tez çalışmasıyla ilgili olarak, termal analiz yöntemlerinin YSA ile birlikte uygulandığı çalışmaların varlığından da söz edebiliriz. Tomaszewicz ve Kotfica (2003) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, Kobalt-Sülfatın ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) dehidrasyon olayının incelenmesinde diferansiyel termal analiz yöntemi ile termogravimetri yöntemleri birlikte kullanılmış; termal parametrelerin hesaplanmasında ise YSA modellemesinden yararlanılmıştır (Tomaszewicz ve Kotfica, 2003). Bir diğer çalışmada ise, amorf kristallerinin, kristallenme sıcaklıklarının tahmin edilmesinde YSA yönteminden yararlanılmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir (Keong, Sha ve Malinov, 2004). Bu çalışmada da DTA yöntemi gibi bir deneysel yöntem kullanılarak, deneysel verilerin YSA modellemesi ile simülasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.2 Diferansiyel Termal Analiz Kuramı (DTA): Isısal Fark Analizi

Diferansiyel Termal Analiz yöntemi, iki madde arasındaki sıcaklık farkına dayanarak, incelenen örnek hakkında bilgi edinilmesini sağlar. İki madde arasında bahsedilen sıcaklık farkının sebebi ise, maddelerden birinin faz değiştirmesidir. Bu iki maddeden biri referans malzemesi olarak adlandırılırken, diğeri incelenecek olan örnek maddedir. Her cihazın sıcaklık çalışma aralığının farklılık göstermesinin bir sonucu olarak, incelenecek olan maddelerde çeşitlilik gösterir. Ancak incelenecek örnek maddenin seçiminde, DTA cihazının çalışma sıcaklık aralığında mutlaka faz değişimine uğrayan bir madde olması konusunda özen gösterilmelidir. Aksi takdirde, örnek malzemenin DTA analizini yapmak mümkün olmayacaktır. Referans malzemesi olarak ise, ortamdaki gaz ile tepkimeye girmeyen (inert) ve

DTA' nın çalışma aralığında faz değiştirmeyen bir malzeme kullanmak yerinde olur. Bu nedenle Al_2O_3 gibi erime sıcaklığı yüksek olan inert bir maddenin referans malzeme olarak tercih edilmesi yerinde olur.

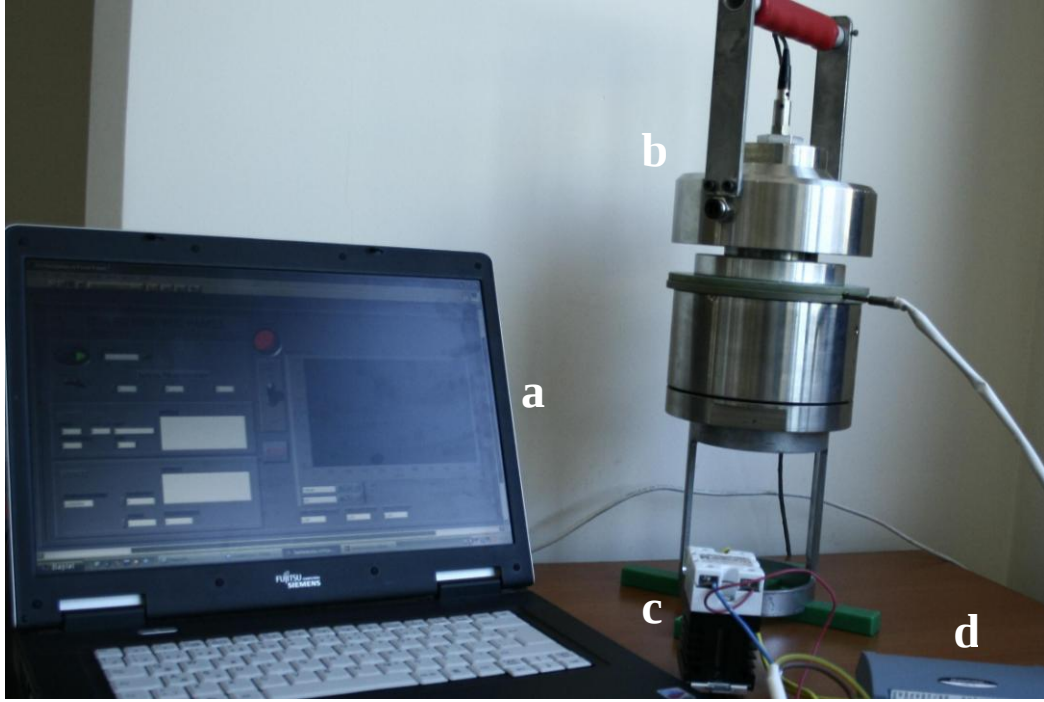
Bu çalışmada faz geçişlerini incelemek amacıyla kullanılan bilgisayar kontrollü DTA cihazı şekil 3.1' de gösterilmektedir.



şekil 3.1 Diferansiyel Termal Analiz sistemi

3.2.1 DTA niteleri

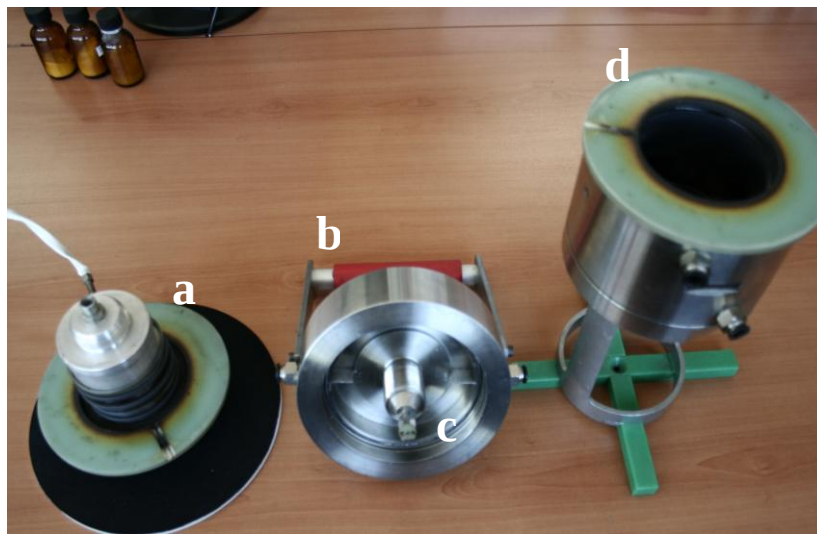
Bu çalışmada faz geçişlerini incelemek amacıyla kullanılan bilgisayar kontrollü DTA cihazı, yüksek basınç ortamında çalışabilme yeteneğine sahip olup 4 temel üniteden oluşmaktadır (şekil 3.2).



Şekil 3.2 DTA sistemi: a)Veri toplama ve kontrol için kullanılan bilgisayar, b) DTA ısıtma bloğu, c) ısı kontrol ünitesi, d) veri toplama ünitesi

3.2.1.1 DTA Gövdesi

Bu ünitenin içerisinde, incelenecek olan örnek ve referans malzemesi yer almaktadır. Gövde tasarımı, 5000 bar basınca dayanabilecek şekilde paslanmaz çelik ve berilyum karışımı bir alaşımdan gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 DTA gövdesinin yapısı: a) ısıtma bloğu b)basınca dayanıklı kapak, c) numune ve referans malzeme keferleri, d) ısı yalıtımlı gövde

3.2.1.2 Isıtma Ünitesi

DTA cihazının temelini oluşturan bölüm, ısıtma ünitesidir. Örneğin ve referansın yer aldığı DTA gövdesinin kontrollü olarak ısıtılmasını ve incelenecek örnek türüne bağlı olarak, bloğun ısıtma hızının ayarlanmasını sağlar.

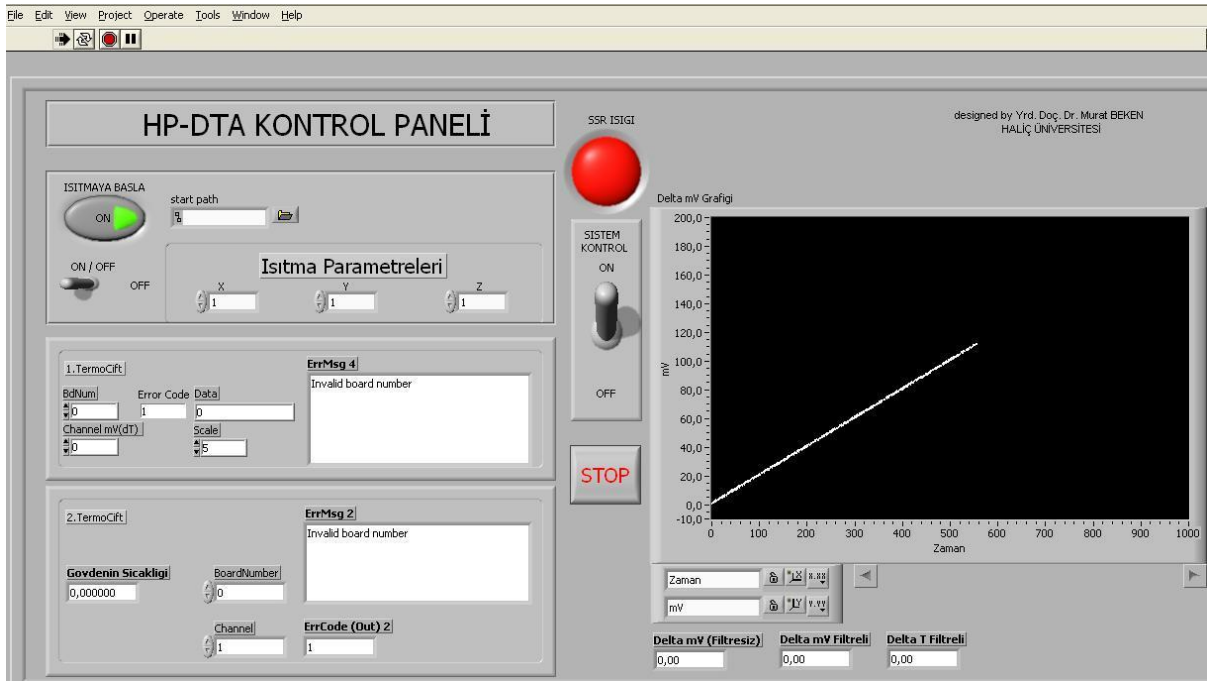
3.2.1.3 Isı Kontrol Ünitesi / Veri Toplama Ünitesi

Bu çalışmada kullanılan DTA cihazında, ısı kontrol ünitesi ile veri toplama ünitesinin birlikte bulunduğu bir kontrol paneli oluşturulmuştur (Şekil 3.4). Bir data logger sayesinde DTA gövdesinden çıkan termočiftlerden sıcaklık okunurken, bir yandan da yine aynı data logger ile ısıtma ünitesi kontrol edilmektedir. Bu iki olay da LabVIEW (Laboratory Virtual Instruments For Engineering Workbench) yazılımı ile gerçekleştirilmektedir.

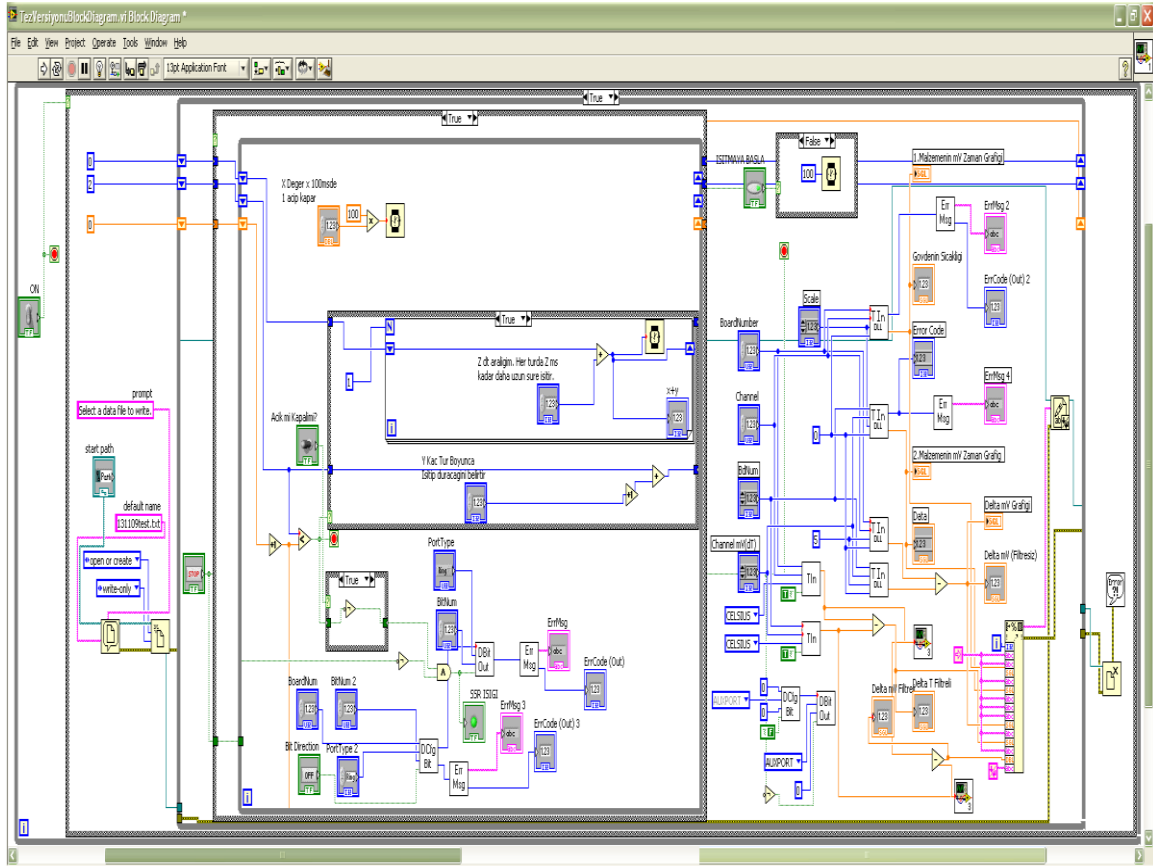
LabVIEW, veri toplama ve kontrolünde, veri analizi ve veri sunumunda kullanılan “Grafiksel Programlama Dili (GPD)” dir. Ölçme ve enstrümantasyon odaklı olarak geliştirilen LabVIEW bir yazılım üretme platformu olarak diğer yapısal ve nesne tabanlı programlama dillerinin hemen hemen tüm özelliklerini barındırması nedeniyle, test ve ölçümde, veri toplama ve kontrolünde, bilimsel araştırmada, fabrika otomasyonunda, mühendislik uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Metin tabanlı kodlama yerine tamamen sembolleştirilmiş komut setine sahip olması da avantajlar arasında yer almaktadır.

Bu çalışmada, kullanılan bu GPD sayesinde, açma kapama mantığına dayanan bir kontrol sistemi oluşturulmuştur (Şekil 3.5). Ancak burada dikkat edilmesi gereken husus, referans malzemesinin sıcaklığının, zamana bağlılığının lineer bir hale getirilmesidir. Yani doğru ölçüm alabilmek için önemli olan nokta, sistemi ısıtma hızının sabit olmasıdır. Isıtma hızının sabit olmaması durumunda, faz değişiminin gerçekleştiği sıcaklık elde edilebilecek olmasına rağmen, ne kadar zamanda ve ne kadar enerji olarak gerçekleştiği hakkında bir sonuç elde edilemeyecektir.

Veri toplama ünitesi de ısı kontrol ünitesi kadar önemlidir. Bu nedenle, veri ünitesi hem referans malzemesinin hem de incelenen örneğin sıcaklığını anlık ve doğru bir şekilde okuyabilen bir yapı olmalıdır. Bu şekilde sıcaklık eğrileri karşılaştırıldığında, incelenen malzemenin faz geçişi hakkındaki bilgiler doğru şekilde bulunabilir.



Şekil 3.4 DTA kontrol paneli



Şekil 3.5 LabVIEW blok diyagramı

3.2.1.4 Basınç Ünitesi

Sistemimizde kullanılan basınç ünitesi, temel anlamda bilgisayar kontrollü olarak hidrolik sıkıştırma pompası ile gerçekleştirilmiştir. İnert azot gazının kullanımı ile yüksek basınç ortamı sağlanmıştır.

Basınç ünitesi her DTA gerecinde söz konusu olan bir bölüm değildir. Ancak yüksek basınç altında ölçüm alınması isteniyorsa, kullanılacak olan DTA cihazının basınç ünitesinin varlığından söz edilebilir. Örnek malzemenin yüksek basınç ortamında DTA analizi yapılacaksa, öncelikle DTA gövdesinin basınca dayanıp dayanamayacağını test etmek gerekir. Ancak düşük basınçlarda maddelerin faz geçişleri incelenecekse, vakum pompaları kullanılarak ölçüm alabilmek mümkündür.

Bu çalışmada kullanılan DTA cihazı, bir basınç pompası yardımı ile ortam basıncından yüksek basınçlarda ölçüm alabilecek şekilde tasarlanmıştır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta ise, yüksek basıncın nasıl elde edileceğidir. Yüksek basıncı sağlamak için, hava kullanılabileceği gibi başka bir malzeme de kullanılabilir. Ancak önemli noktalardan biri, basıncı sağlayacak olan malzemenin sıcaklığa dayanabilecek nitelikte olmasıdır. Bir diğer nokta ise, ölçüm yapılan malzeme ile reaksiyona girmeyecek bir malzeme seçilmesidir. Bu iki nokta göz önünde bulundurulması durumunda, maddelerin yüksek basınç değerleri altında faz geçişlerindeki davranışlarının nasıl değiştiği incelenebilir.

3.2.2 Entalpi ve Entropideki Değişimin Ölçülmesi

DTA’ da entalpi değişimlerinin (ΔH) elde edilmesi için, yine örnek ve referans maddenin sıcaklık farkı sonucu çizilen DTA termogramından yararlanılır. DTA analizi yapılan maddenin entalpisindeki değişim;

$$\Delta H = \frac{A}{Zm} \quad (3.1)$$

bağıntısı ile elde edilmektedir (Hatakeyama ve Zhenhai, 1998). Bu bağıntıda yer alan A (mW) DTA pikinin altında kalan alanı vermektedir. $Z(V/W)$ ise kullanılan DTA cihazının kalibrasyon sabiti olup, bu çalışmada kullanılan cihaz için $Z = 9030 \mu V/W$ olarak belirlenmiştir. $m(kg)$ ise örnek malzeme miktarını temsil etmektedir. Bu durumda, örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkına bağlı olarak oluşturulan DTA termogramı (sıcaklık-zaman eğrisi) yardımıyla, pik alanı hesaplanarak, örnek maddenin incelendiği basınç değeri altındaki entalpi değişimi elde edilebilir.

Bu çalışmada DTA piklerinden ve (3.1) bağıntısından yararlanılarak elde edilen entalpi değişimlerinin sonucunda Clausius- Clapeyron eşitliği yardımıyla örnek maddenin entropi değişimine ulaşılmıştır:

$$\Delta S = \Delta H / T_{erime} = \Delta V dP / dt \quad (3.2)$$

3.3 Simülasyon Yöntemi

3.3.1 İleri Beslemeli Geri Yayılımlı YSA Metodu

Bu çalışmada deneysel bir yöntemin yanı sıra, bir simülasyon yöntemi olan yapay sinir ağları (YSA) modellenmesi kullanılmıştır. YSA, beynin bir işlevi yerine getirme yöntemini modellemek için tasarlanan ve bilgisayar ile öğrenme gerçekleştiren bir sistem olarak tanımlanabilir. Paralel ve dağıtık çalışma özellikleri olduğundan, kısa zamanda çok karmaşık problemlere çözüm üretebilme, hata toleransına sahip olma ve eksik bilgi ile çalışabilme gibi nitelikleri sayesinde, istatistiksel modelleme yöntemlerinden farklı bir noktada yer almaktadır.

Deneysel verilerin simülasyonu için, ileri beslemeli geri yayılımlı (Şekil 2.7) YSA algoritmasına dayalı bir YSA programı kullanılmıştır. Karmaşık verilerin sınıflandırılmasında kullanılan YSA modellerinden birisi; ilk olarak Werbos (1994) tarafından düzenlenen daha sonra Parker, Rummelhart ve McClelland (1986) tarafından geliştirilen geri yayılım ağıdır. Geriye yayılım algoritması hızlı bir şekilde programlanabilme özelliği sayesinde çok katmanlı YSA' lar için sistematik bir metottur ve çok güçlü bir matematik temeline sahiptir (Parker, Rummelhart ve McClelland 1986). Ayrıca geriye yayılım algoritması oldukça iyi sonuçlar verebilmekte ve algoritmanın gücü ve geçerliliği için bir kıyaslama yöntemi olarak kullanılmaktadır (Trafalis ve.Couellan, 1998).

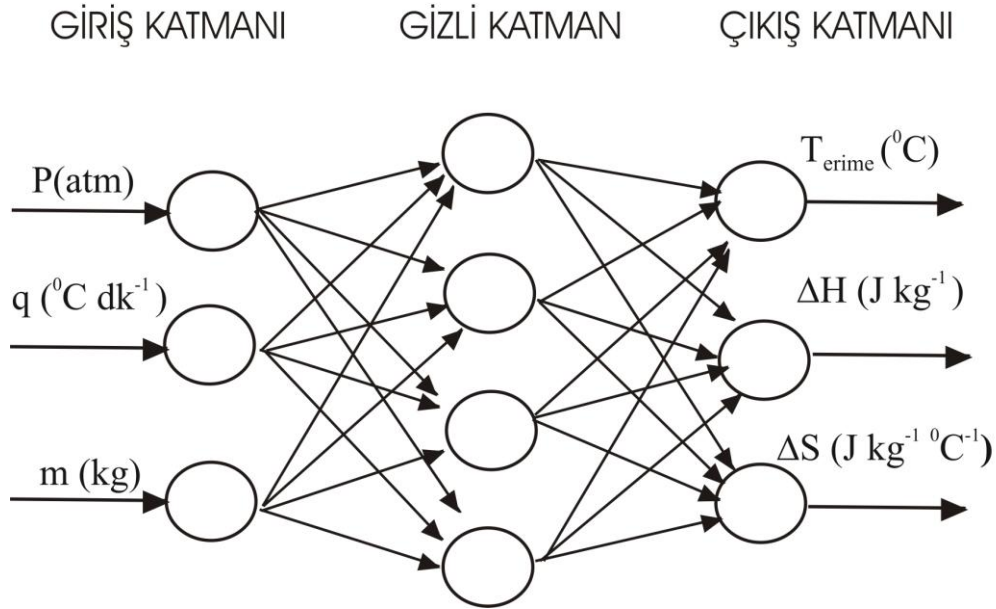
İleri beslemeli geriye yayılımlı sinir ağı, giriş katmanı, gizli katman ve çıktı katmanı olmak üzere üç temel birimi kapsamaktadır. Her birim çok sayıda nöronların birbirlerine bağlanmasıyla oluşmaktadır. Nöronlar ve katmanlar arası bağlanma şekli ile her kısımdaki hücre sayısı değişebilmektedir. Paralel ve dağıtık olmalarının bir sonucu olarak aynı kısımdaki hücreler arasında iletişim olmasına izin verilmemektedir. Hücreler girdiyi ya başlangıç girdilerinden ya da ara bağlantılardan alarak yani ileriye doğru beslenirler. İlk etapta, çıkış katmanındaki nöronlar bilgi sinyalini hesaplamak için giriş katmanındaki hücrelerdeki dış girdi bilgisini ileriye doğru iletir. Bu ileri yayılımlı olmasının bir göstergesidir. İkinci etapta ise, çıkış katmanında hesaplanan ve gözlenen bilgi sinyalleri

arasındaki farklara dayanarak bağlantı kuvvetleri üzerinde değişikliklerin yapıldığı bir geriye doğru besleme söz konusudur (Eberhart ve Dobbins, 1990).

Bu çalışmada kullanılan ve ileri beslemeli geri yayımlı YSA metoduna dayalı, YSA öğrenme programında, bağlantı kuvvetleri rastgele değerler olarak atanmaktadır. Öğrenme algoritması her iterasyonda eğitim başarı ile tamamlanana kadar kuvveti değiştirmektedir. İterasyon süreci bir sonuca vardığında, bağlantı kuvvetleri eğitim sürecinde kullanılan örneklerdeki mevcut bilgiyi elde etmekte ve saklamaktadırlar

3.3.2 YSA Mimarisi ve Verilerin Eğitilmesi

Bu çalışmada YSA simülasyonunu gerçekleştirmek için Potasyum Nitrat (KNO_3) (inorganik) bileşiği ile α -Naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$), 2- Metil İndol ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$) ve Rezorsin ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) (organik) bileşiklerinin yüksek basınç ortamında (1-300 atm) DTA analizi sonucu elde edilen veriler kullanılmıştır. Ölçülerin gerçekleştirilmiş olduğu basınç değerleri (P), ısıtma ünitesinin ısıtma hızı (q), kullanılan örnek malzemenin miktarı (m) YSA' nın giriş katmanı; deneysel ölçümler sonucunda elde edilen örnek maddenin erime sıcaklığı (T_{erime}) ile Entalpi (ΔH) ve Entropi (ΔS) değişimleri ise çıkış katmanını oluşturmuştur (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Eğitim setinde kullanılan YSA katmanları

Giriş verilerinin ağı gösterildikten sonra, bir çıkış üretilmesi temel olarak birbirini takip eden iki basamaktan oluşur: Öncelikle ağı gösterilen probleme en uygun fonksiyon aracılığıyla, gelen girişlerin toplanması gerekir. Daha sonra aktivasyon fonksiyonu yardımıyla

ağırlıklandırılmış bu girdi değerlerine karşılık çıktı değerleri üretilebilir. Bu çalışmada ağırlıklandırılmış girdi değerlerinden çıkış üretmek için, aktivasyon fonksiyonu olarak non-lineer yani sürekli ve türevi alınabilir olması dolayısıyla sigmoid fonksiyonu kullanılmıştır. Ancak bu fonksiyon, girdi değerlerinin her biri için, yalnızca 0 ile 1 arasında bir değer üreteceğinden, çıkış değerleri de 0-1 arasında ağa sunulacak şekilde normalize edilmiştir. Öğrenme hızı ağın büyüklüğüne ve vektör sayısına bağlı olmakla birlikte, eğitim sürecini hızlandıracak bazı eğitim parametrelerinden de bahsedilebilir. Bunlar; öğrenme katsayısı (ϵ) , momentum oranı (α) ve iterasyon sayısıdır. Ancak DTA analizi yapılan her madde için bu parametreler değişkenlik göstermiş ve optimal sonuca ulaşılacak şekilde iterasyon sayısı değiştirilmiştir. Kullanılan bu parametrelerle ilgili bilgiler bir sonraki bölümde daha ayrıntılı olarak verilmiştir.

4. ÖLÇÜMLER ve SİMÜLASYON SONUÇLARI

Bu bölümde, üzerinde çalışılan bileşiklerin DTA verileri ve elde edilen verilerin YSA ile simülasyonu sonucu ağın verdiği çıkışlar şekillerle birlikte verilmiştir. Yapılan çalışmanın doğruluğunu tayin etmek için öncelikle (KNO_3) bileşiğinin literatürde yer alan, deneysel çalışma sonucu elde edilen ve YSA analizinde ulaşılan kritik sıcaklık değerleri, entalpi ve entropi değişimleri Çizelge 4.1' de verilmiştir.

Çizelge 4.1 KNO_3 bileşiğinin 1 atm basınç altındaki kritik sıcaklık, entalpi ve entropi değerleri ¹

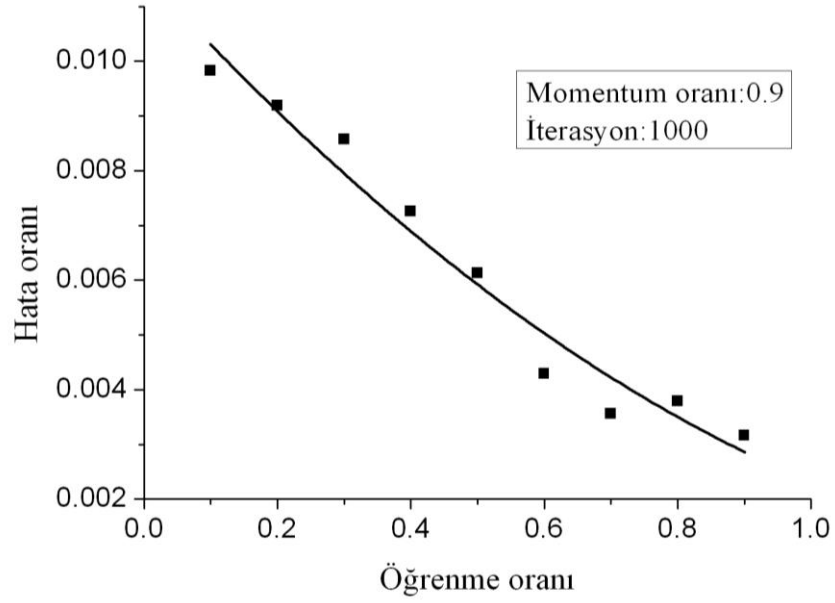
P (atm)	T (°C)			$\Delta H(Jkg^{-1}) \times 10^3$			$\Delta S(Jkg^{-1} \text{ } ^\circ C^{-1})$		
	D	YSA	L	D	YSA	L	D	YSA	L
1	127.70	127.59	128	53.76	53.59	53.75	420.99	420.02	419.96

Deneysel veriler ağın eğitilmesi için giriş olarak sunulmuş, momentum oranı, öğrenme katsayısı ve iterasyon sayısı gibi parametreler, hata analizi yapılarak optimal sonuçlar elde edilecek şekilde seçilmiştir. Ağın güvenilirliğini kontrol etmek, sistemin doğru şekilde eğitilip eğitilmediğini tespit etmek için ise, ikinci bir aşama olarak, elde edilen deneysel sonuçların bir kısmı ağın test edilmesinde kullanılmıştır.

4.1 İnorganik Bileşiklerin İncelenmesi

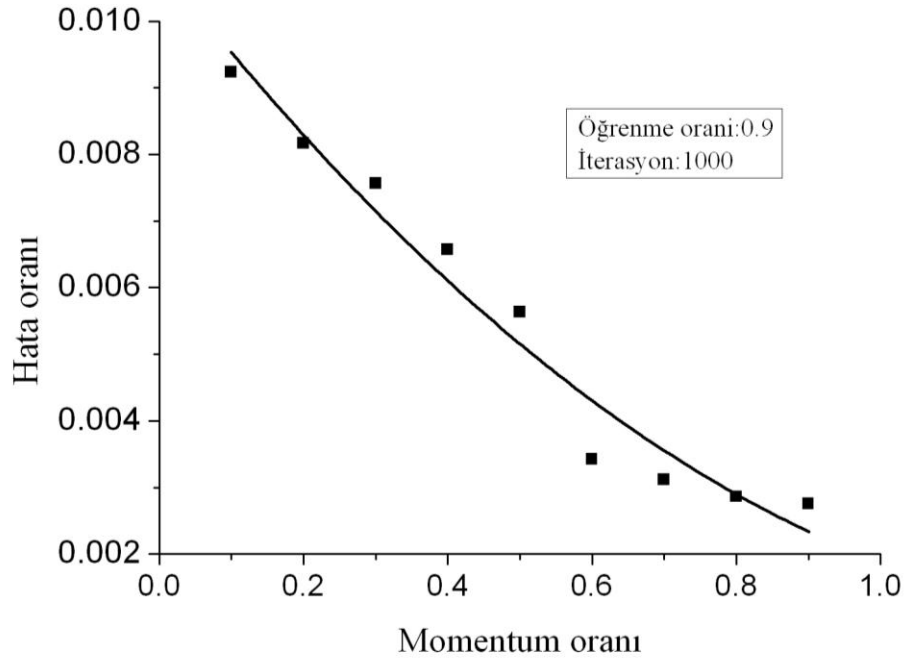
Çalışmanın bu kısmında inorganik bileşik olarak Potasyum-Nitrat (KNO_3) kullanılmıştır. Elde edilen deneysel verilerle ağın eğitilmesi 3 basamakta tamamlanmıştır. Her aşamada iki parametre sabit tutularak, üçüncü parametre tanım aralığında değiştirilmiş ve hata analizi yapılarak ağın en doğru şekilde eğitilmesi sağlanmıştır. İlk aşamada, momentum oranı 0.9 ve iterasyon sayısı 1000 olarak sabitlenerek, öğrenme katsayısı 0-1 aralığında değiştirilmiştir. Gizli katmandaki düğüm sayısı ise 4 olarak seçilmiştir. En iyi öğrenmenin, 0.9 öğrenme katsayısı için gerçekleştiği tespit edilmiştir (Şekil 4.1).

¹ D: Deneysel verileri, YSA:Yapay sinir ağı çıkışlarını, L:Literatür değerlerini göstermektedir.



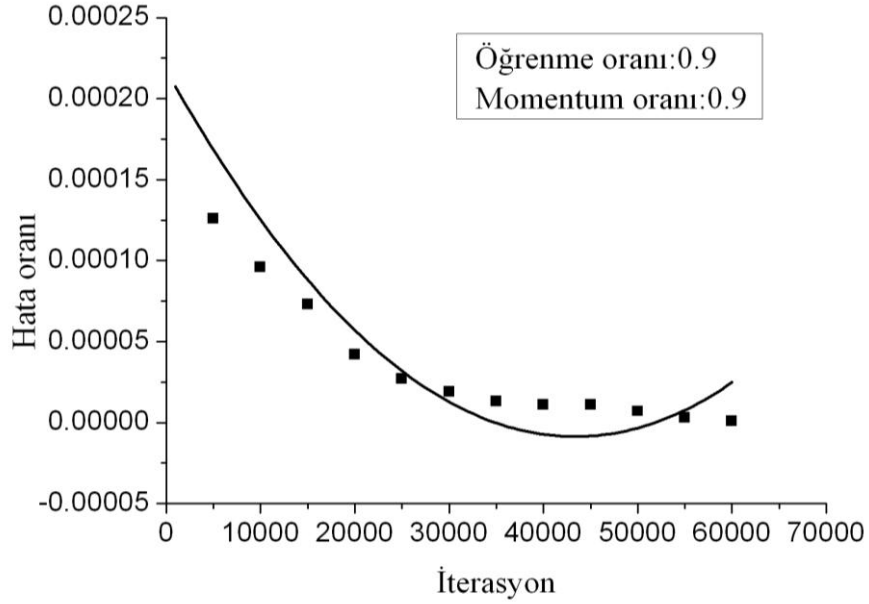
Şekil 4.1 KNO_3 verilerinin eğitilmesinde öğrenme oranının hata analizi üzerindeki etkisi

İkinci aşamada ise en iyi öğrenmenin gerçekleştiği 0.9 öğrenme katsayısı ve iterasyon sayısı 1000 olarak sabitlenerek, bu kez momentum oranındaki değişimin, sistemin hata oranında etkisi belirlenmiş ve en iyi öğrenmenin 0.9 momentum oranı için gerçekleştiği gözlenmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 KNO_3 verilerinin eğitilmesinde momentum oranının hata analizi üzerindeki etkisi

Önceki aşamalarda en iyi öğrenmenin gerçekleştiği parametreler (momentum oranı: 0.9, öğrenme oranı: 0.9) sabit tutularak iterasyon sayısı 1000 ve 60000 arasında değiştirilerek hata analizi yapılmıştır (Şekil 4.3). Deneysel verilerle YSA çıkışlarının birbiriyle uyumluluk gösterdiği görülmüştür.



Şekil 4.3 KNO₃ verilerinin eğitilmesinde iterasyon sayısının hata analizi üzerindeki etkisi

Ağın doğru parametrelerinin belirlendikten sonra eğitilmesi sonucunda elde edilen YSA çıkışları ve deneysel veriler Çizelge 4.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.2 KNO₃ bileşiğinin DTA analizi sonucu elde edilen deneysel veriler ile YSA çıkışların karşılaştırılması²

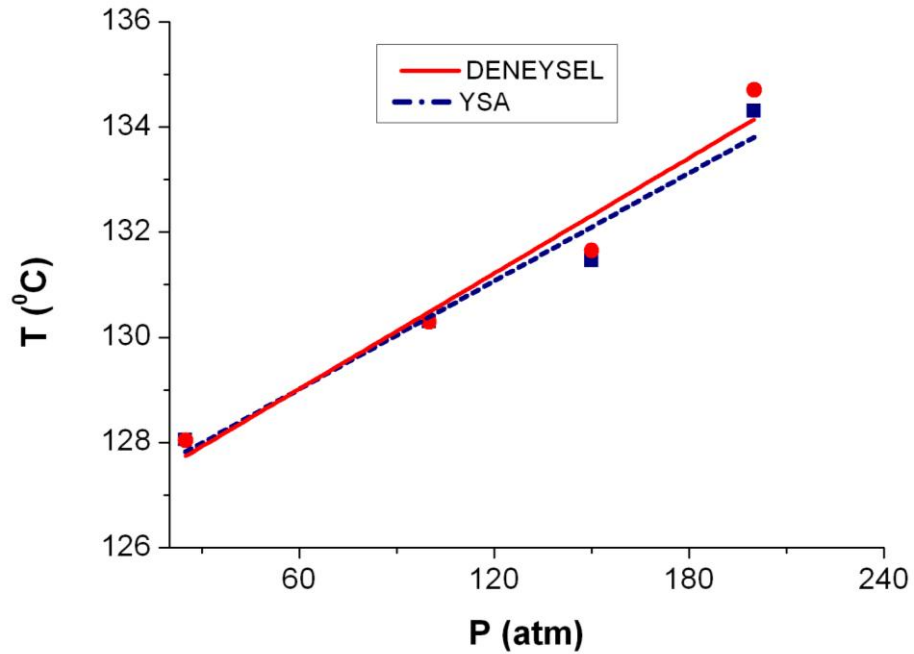
GİRİŞ DEĞERLERİ			ÇIKIŞ DEĞERLERİ					
P (atm)	$q(^{\circ}\text{Cdk}^{-1})$	$m(\text{kg}) \times 10^{-3}$	T ($^{\circ}\text{C}$)		$\Delta H(\text{Jkg}^{-1}) \times 10^3$		$\Delta S(\text{Jkg}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1})$	
D	D	D	D	YSA	D	YSA	D	YSA
200	6.52	0.081	134.30	134.70	48.90	48.83	364.11	362.51
175	6.51	0.072	133.86	133.43	50.80	51.94	379.51	389.27
125	6.52	0.082	130.49	130.48	52.50	52.13	404.33	402.03
75	5.95	0.081	129.14	129.09	52.98	52.91	410.25	409.9
50	5.58	0.078	128.97	128.78	53.02	53.12	411.13	413.34
1	5.86	0.072	127.70	127.59	53.76	53.59	420.99	420.02

² D: Deneysel verileri, YSA:Yapay sinir ağı çıkışlarını göstermektedir.

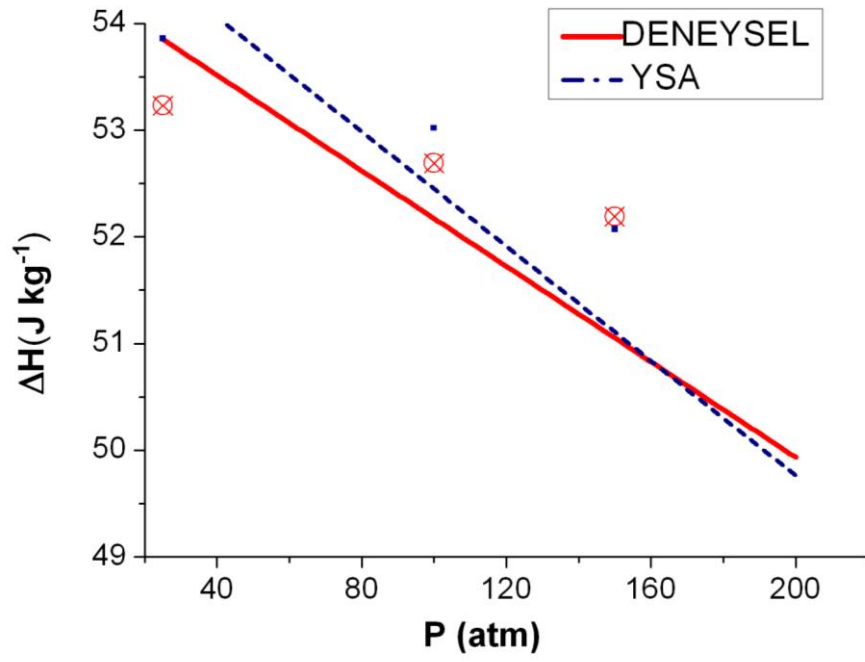
Ağın öğrenmeyi doğru bir şekilde gerçekleştirip gerçekleştirmediğini saptamanın en iyi yolu, kendisine daha önce gösterilmeyen örnekler için, ağın çıkış üretmesini istemektir. Bu nedenle, KNO_3 inorganik bileşiğinin DTA analizi sonucu elde edilen verilerin bir kısmı eğitime setini oluşturmak için, diğer kısmı ise test seti olarak kullanılmıştır. DTA ölçümlerinden elde edilen deneysel veriler ve ağa eğitime anında hiç gösterilmeyen test seti olarak kullanılan veriler Çizelge 4.3’ de gösterilmiştir. Çizelge 4.3’ de elde edilen sonuçlar doğrultusunda, basınca bağlı olarak kritik sıcaklık, entalpi ve entropi değişimlerinin YSA çıkışları ile deneysel verilerin kıyaslamaları Şekil 4.4, Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’ da da görülmektedir.

Çizelge 4.3 KNO_3 bileşiğinin deneysel verilerinin YSA ile test edilmesi

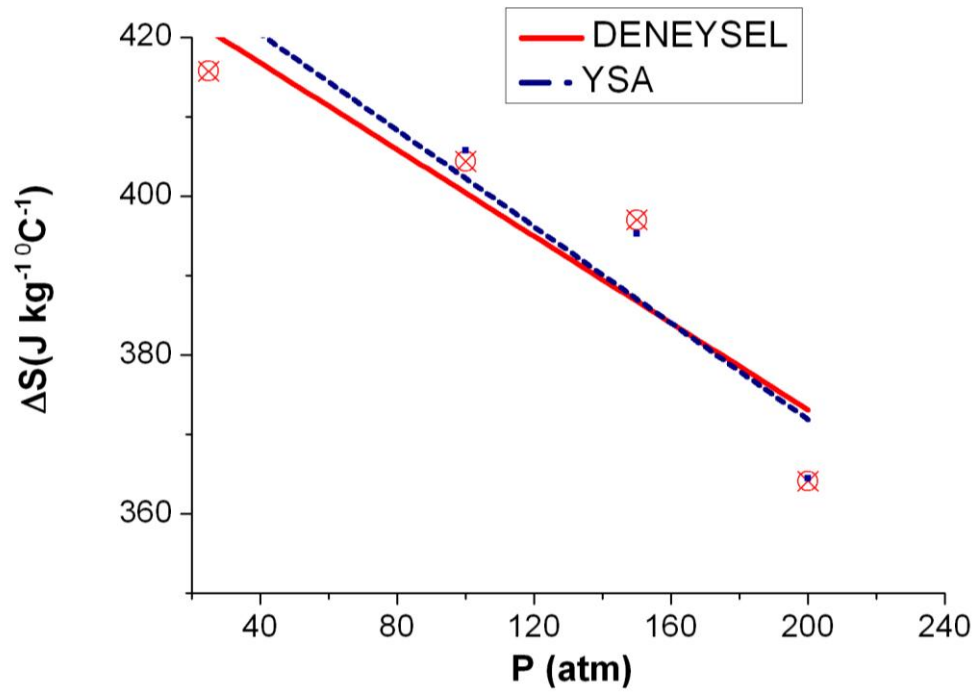
GİRİŞ DEĞERLERİ			ÇIKIŞ DEĞERLERİ					
P (atm)	$q(^{\circ}\text{Cdk}^{-1})$	$m(\text{kg}) \times 10^{-3}$	T ($^{\circ}\text{C}$)		$\Delta H(\text{Jkg}^{-1}) \times 10^3$		$\Delta S(\text{Jkg}^{-1} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1})$	
D	D	D	D	YSA	D	YSA	D	YSA
200	6.52	0.081	134.30	133.96	48.90	48.83	364.11	364.51
150	5.95	0.079	131.46	131.72	52.19	52.07	397.00	395.31
100	6.24	0.072	130.30	130.69	52.69	53.02	404.37	405.70
25	5.86	0.079	128.05	128.04	53.23	53.86	415.70	420.65



Şekil 4.4 KNO_3 bileşiğinin basınca bağlı kritik sıcaklık değişimi



Şekil 4.5 KNO_3 bileşiğinin basınca bağlı entalpi değişimi



Şekil 4.6 KNO_3 bileşiğinin basınca bağlı entropi değişimi

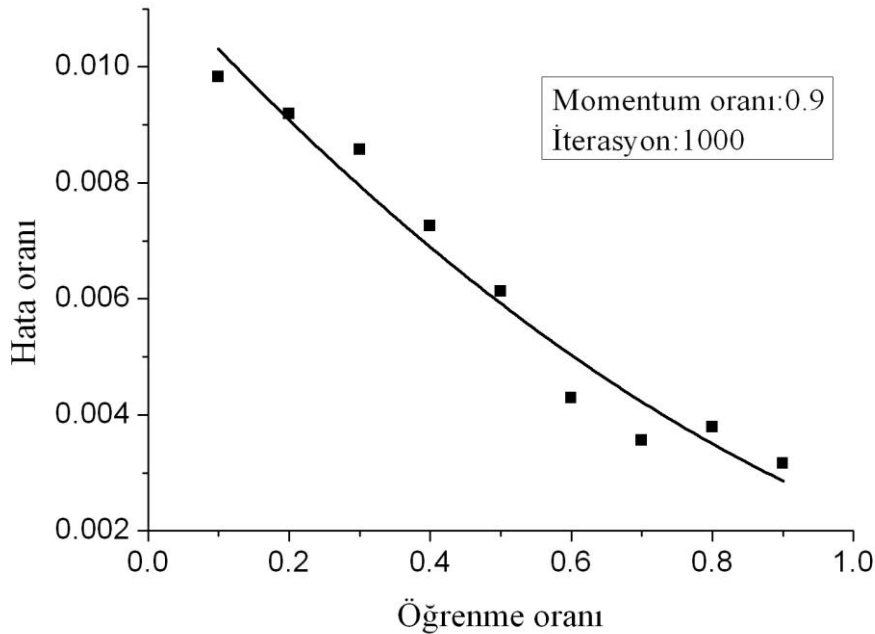
4.2 Organik Bileşiklerin İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında organik bileşik olarak α -Naftol ($C_{10}H_8O$), 2- Metil İndol (C_9H_9N) ve Rezorsin ($C_6H_6O_2$) bileşikleri kullanılmış ve DTA analizi ile elde edilen veriler YSA çıkışları ile karşılaştırılmıştır.

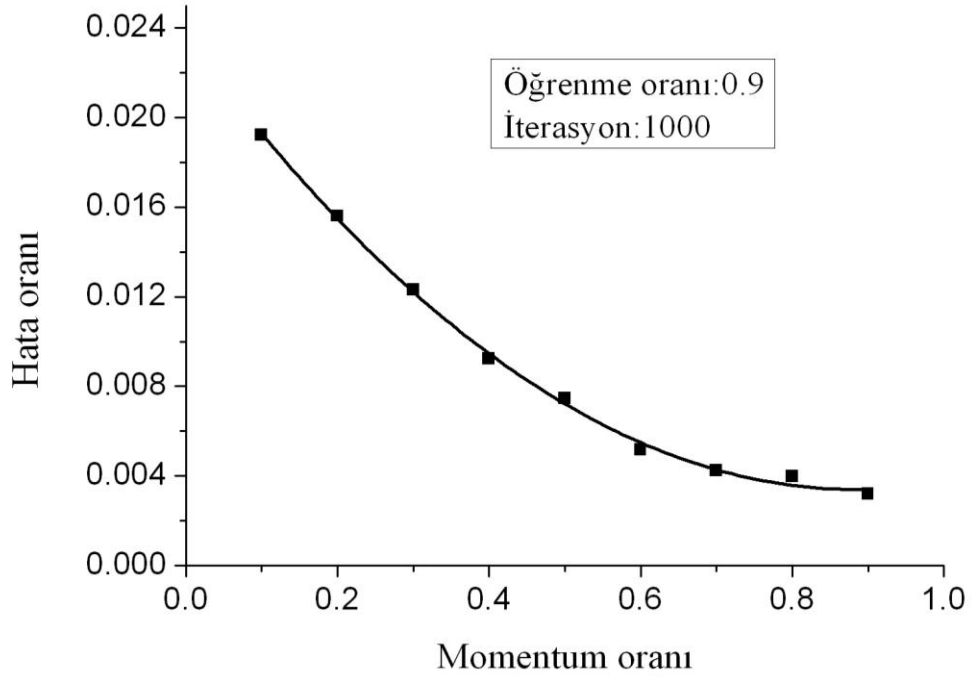
4.2.1 α -Naftol ($C_{10}H_8O$) Bileşiğinin DTA Analizi ve YSA Simülasyonu

α -Naftol bileşiğinin farklı basınç değerleri altında (1-300 atm) faz geçişleri incelenmiş, ancak bu verilerin bir kısmı ağırlık eğitilmesi için eğitim seti için bir kısmı da test seti için kullanılmıştır (Çizelge 4.4).

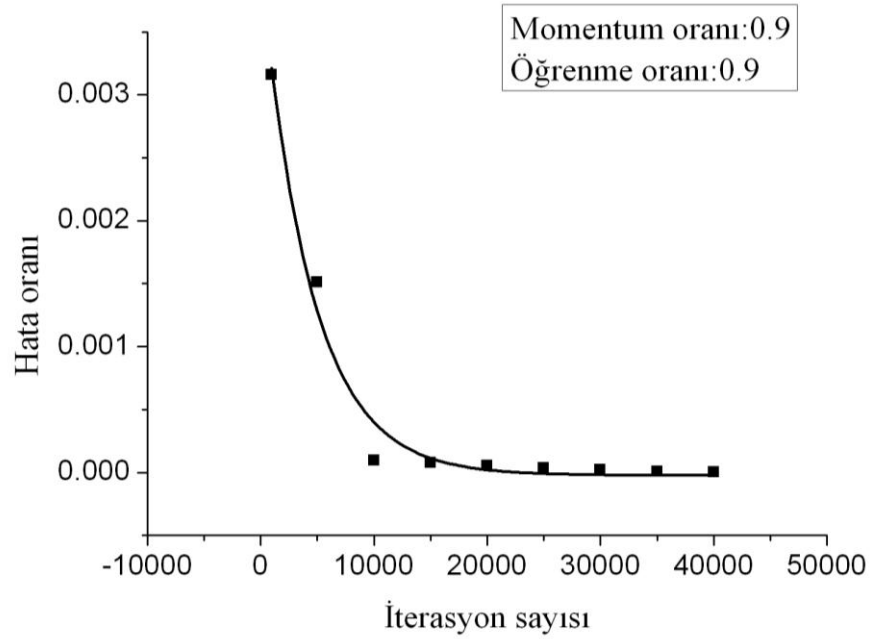
Eğitim için gerekli parametrelerin her biri belirlenen aralıklarda değiştirilerek, öğrenme oranının, momentum oranının ve iterasyon sayısının hata oranı üzerindeki etkisi belirlenmiş ve en iyi öğrenmenin hangi parametreler için gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu kez ağırlık gizli katmanındaki düğüm sayısı 5 olarak ayarlanmıştır. En iyi öğrenmenin 0.9 momentum oranı, 0.9 öğrenme katsayısı ve 40000 iterasyon için gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9)



Şekil 4.7 α -Naftol ($C_{10}H_8O$) verilerinin eğitilmesinde öğrenme oranının hata analizi üzerindeki etkisi



Şekil 4.8 α -Naftol ($C_{10}H_8O$) verilerinin eğitilmesinde momentum oranının hata analizi üzerindeki etkisi



Şekil 4.9 α -Naftol ($C_{10}H_8O$) verilerinin eğitilmesinde iterasyon sayısının hata analizi üzerindeki etkisi

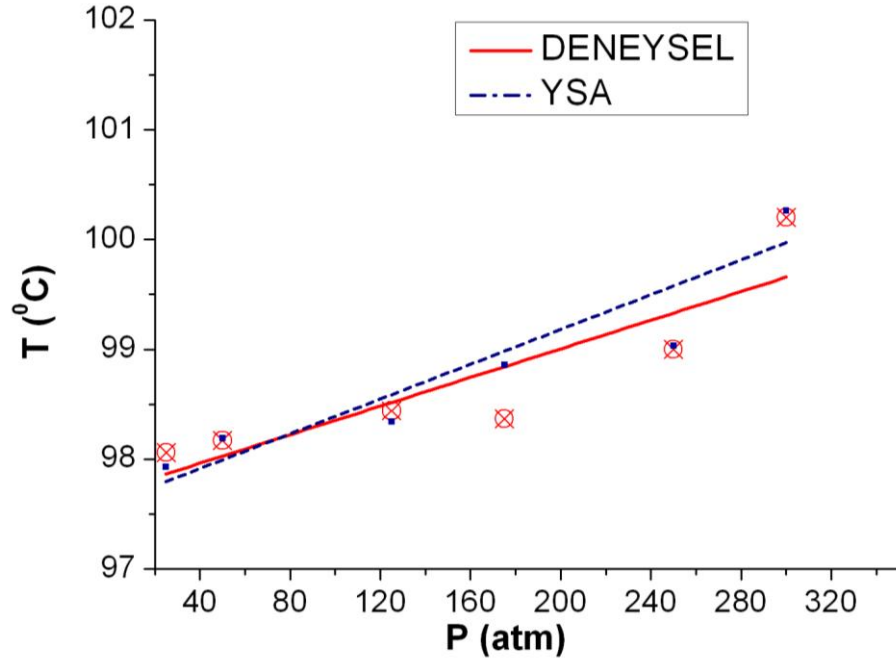
Çizelge 4.4 α – Naftol ($C_{10}H_8O$) bileşiğinin DTA analizi sonucu elde edilen deneysel veriler ile YSA çıkışların karşılaştırılması

GİRİŞ DEĞERLERİ			ÇIKIŞ DEĞERLERİ					
P (atm)	$q(^{\circ}Cdk^{-1})$	$m(kg) \times 10^{-3}$	T ($^{\circ}C$)		$\Delta H(Jkg^{-1}) \times 10^3$		$\Delta S(Jkg^{-1} \ ^{\circ}C^{-1})$	
D	D	D	D	YSA	D	YSA	D	YSA
200	6.878	0.026	98.60	98.58	124.05	123.99	1258.11	1257.76
150	7.490	0.029	98.50	98.44	140.17	140.61	1423.05	1428.38
100	7.387	0.029	98.21	98.24	177.45	177.01	1806.84	1801.81
1	8.288	0.028	97.90	97.93	210.06	210.17	2145.66	2146.12

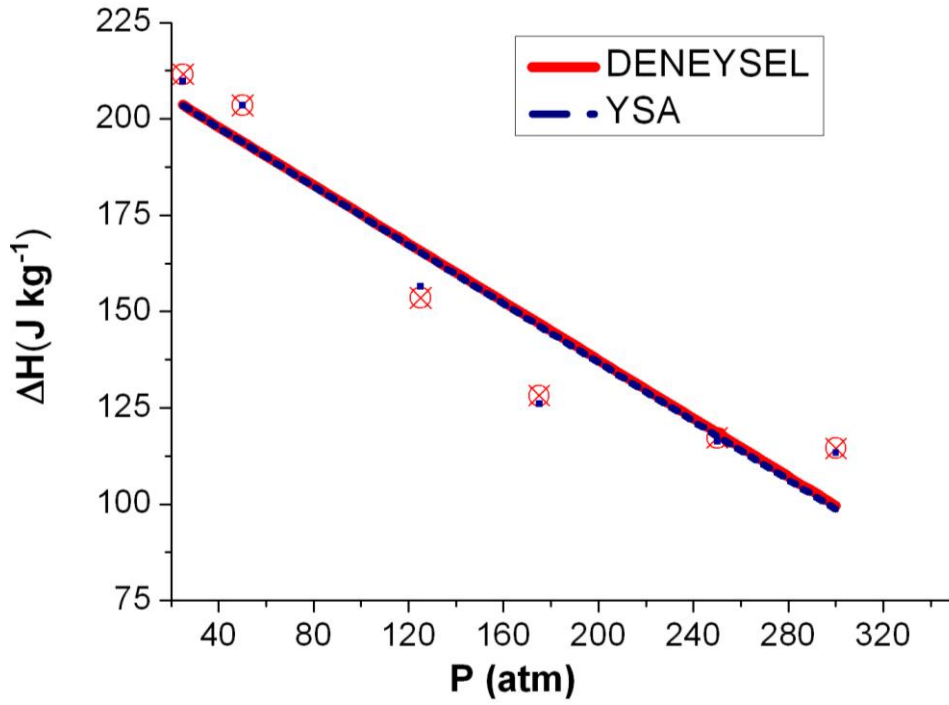
Ağa hiç gösterilmeyen deneysel veriler bu kez ağa test seti olarak sunulmuş ve YSA çıkışları elde edilmiştir. Elde edilen çıkışlar ve deneysel veriler Çizelge 4.5’ de verilmiş olup, bu değerlerle ilişkili olarak basınca bağlı kritik sıcaklık, entropi ve entalpi değişimleri Şekil 4.10, Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’ de ayrıntılı olarak görülmektedir.

Çizelge 4.5 α – Naftol ($C_{10}H_8O$) bileşiğinin deneysel verilerinin YSA ile test edilmesi

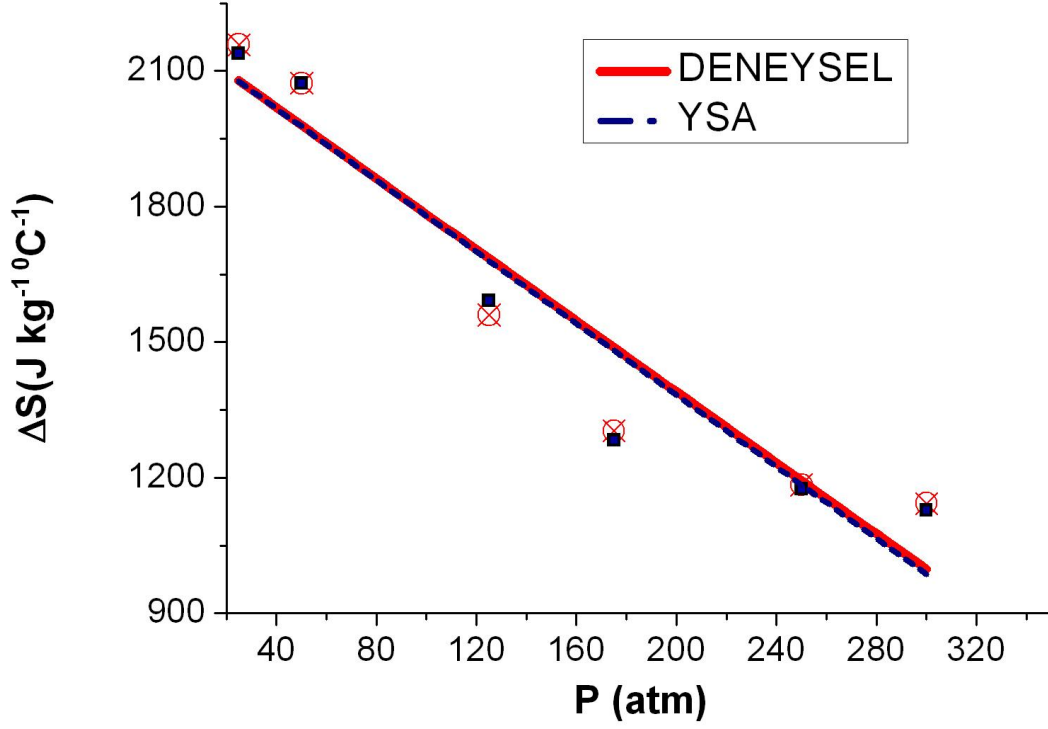
GİRİŞ DEĞERLERİ			ÇIKIŞ DEĞERLERİ					
P (atm)	$q(^{\circ}Cdk^{-1})$	$m(kg) \times 10^{-3}$	T ($^{\circ}C$)		$\Delta H(Jkg^{-1}) \times 10^3$		$\Delta S(Jkg^{-1} \ ^{\circ}C^{-1})$	
D	D	D	D	YSA	D	YSA	D	YSA
300	6.878	0.027	100.20	100.56	114.51	113.307	1142.81	1126.76
250	6.878	0.028	99.00	99.03	117.21	116.260	1183.94	1173.98
175	6.878	0.027	98.37	98.86	128.20	126.021	1303.32	1282.40
125	7.490	0.029	98.44	98.34	153.57	156.481	1560.03	1591.22
50	7.387	0.026	98.17	98.19	203.49	203.54	2072.83	2072.91
25	8.288	0.028	98.06	97.93	211.61	209.79	2157.96	2137.66



Şekil 4.10 $C_{10}H_8O$ bileşiğinin basınca bağlı kritik sıcaklık değişimi



Şekil 4.11 $C_{10}H_8O$ bileşiğinin basınca bağlı entalpi değişimi

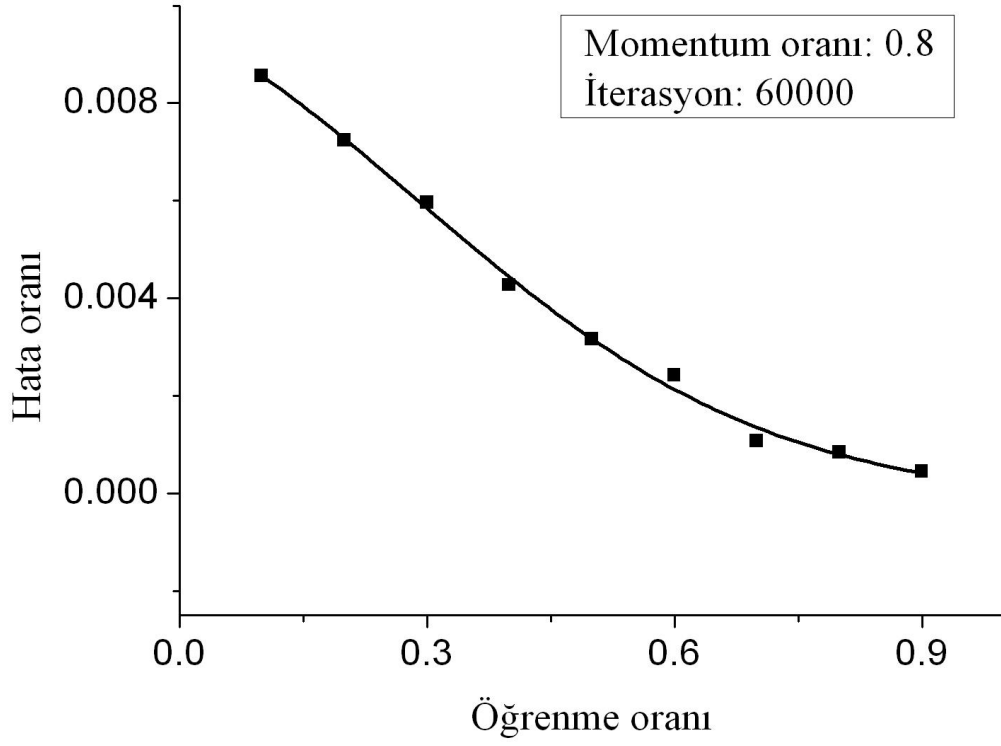


Şekil 4.12 $C_{10}H_8O$ bileşiğinin basınca bağlı entropi değişimi

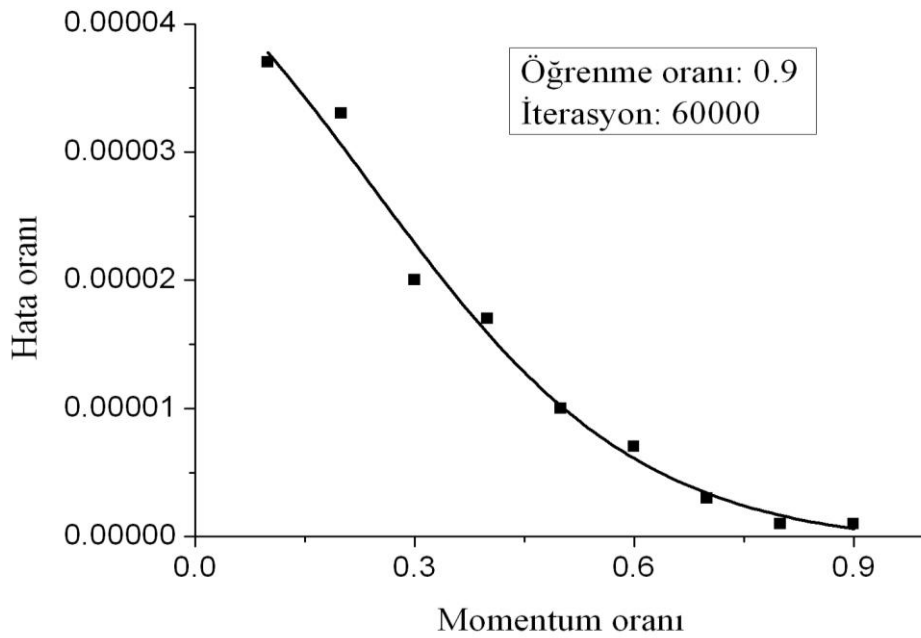
4.2.2 2- Metil İndol (C_9H_9N) Bileşiğinin DTA Analizi Ve YSA Simülasyonu

2- Metil İndol (C_9H_9N) bileşiğinin 1-250 atm basınç değerleri altında DTA analizi yapılmış ve elde edilen veriler ağı eğitilmesi ve güvenilirliğini kontrol etmek için yani test seti olarak kullanılmıştır

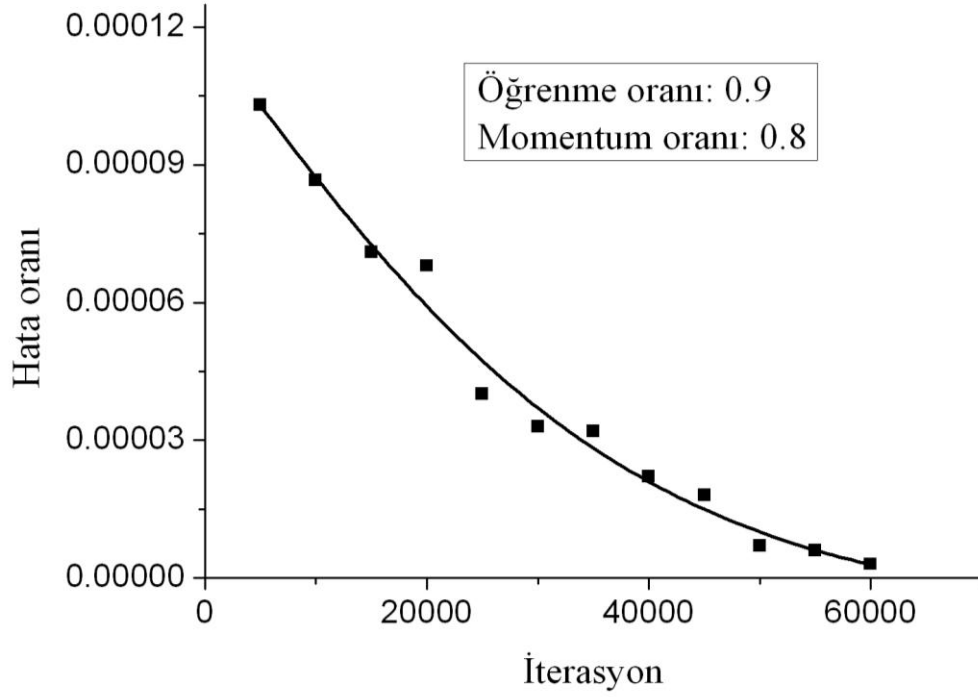
Eğitme için gerekli parametrelerin her biri belirlenen aralıklarda değiştirilerek, öğrenme oranının, momentum oranının ve iterasyon sayısının hata oranı üzerindeki etkisi belirlenmiş ve en iyi öğrenmenin hangi parametreler için gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu kez ağı gizli katmanındaki düğüm sayısı 5 olarak ayarlanmıştır. Sistemin öğrenmeyi, öğrenme katsayısının 0.9, momentum oranının 0.8, ve iterasyon sayısının 60000 olduğu koşulda gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15).



Şekil 4.13 2- Metil İndol (C_9H_9N) verilerinin eğitilmesinde öğrenme oranının hata analizi üzerindeki etkisi



Şekil 4.14 2- Metil İndol (C_9H_9N) verilerinin eğitilmesinde momentum oranının hata analizi üzerindeki etkisi



Şekil 4.15 2- Metil İndol (C_9H_9N) verilerinin eğitilmesinde iterasyon sayısının hata analizi üzerindeki etkisi

Doğru parametrelerin belirlenmesi sonucunda YSA' nın üretmiş olduğu çıkışlar ve deneysel veriler Çizelge 4.6' da gösterilmektedir.

Çizelge 4.6 2- Metil İndol (C_9H_9N) bileşiğinin DTA analizi sonucu elde edilen deneysel veriler ile YSA çıkışların karşılaştırılması

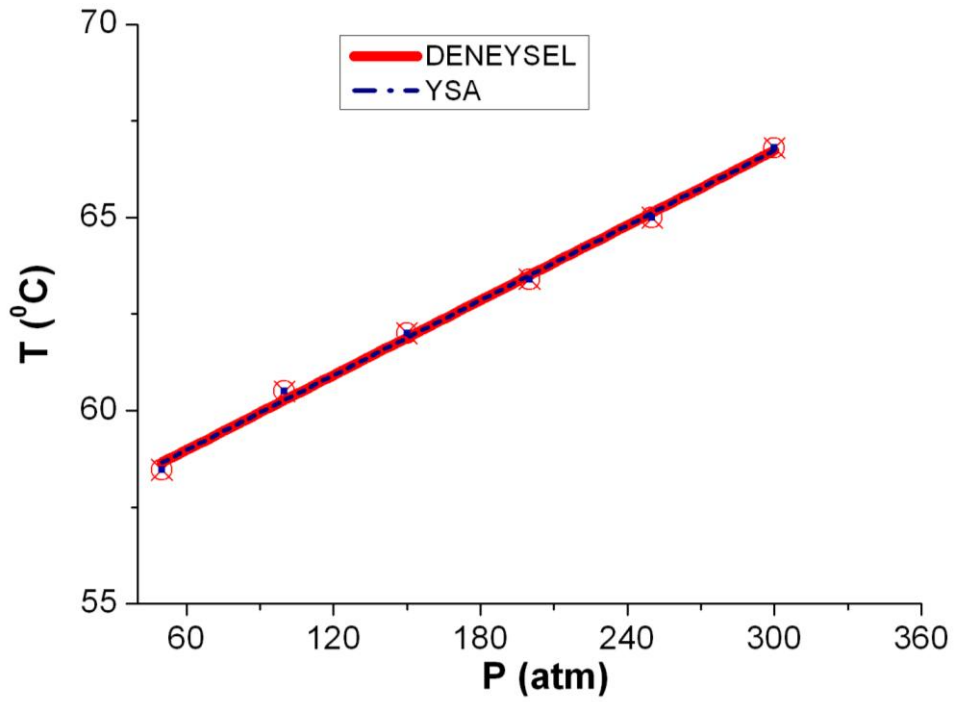
GİRİŞ DEĞERLERİ			ÇIKIŞ DEĞERLERİ					
P (atm)	$q(^{\circ}Cdk^{-1})$	$m(kg) \times 10^{-3}$	T ($^{\circ}C$)		$\Delta H(Jkg^{-1}) \times 10^3$		$\Delta S(Jkg^{-1} ^{\circ}C^{-1})$	
D	D	D	D	YSA	D	YSA	D	YSA
160	7.605	0.007	62.80	62.77	29.655	29.07	472.21	472.66
120	7.606	0.008	62.00	61.89	41.717	42.52	672.85	667.46
80	6.937	0.009	60.50	60.49	68.799	68.57	1137.17	1133.70
1	7.359	0.007	56.60	56.60	102.79	102.78	1816.08	1813.68

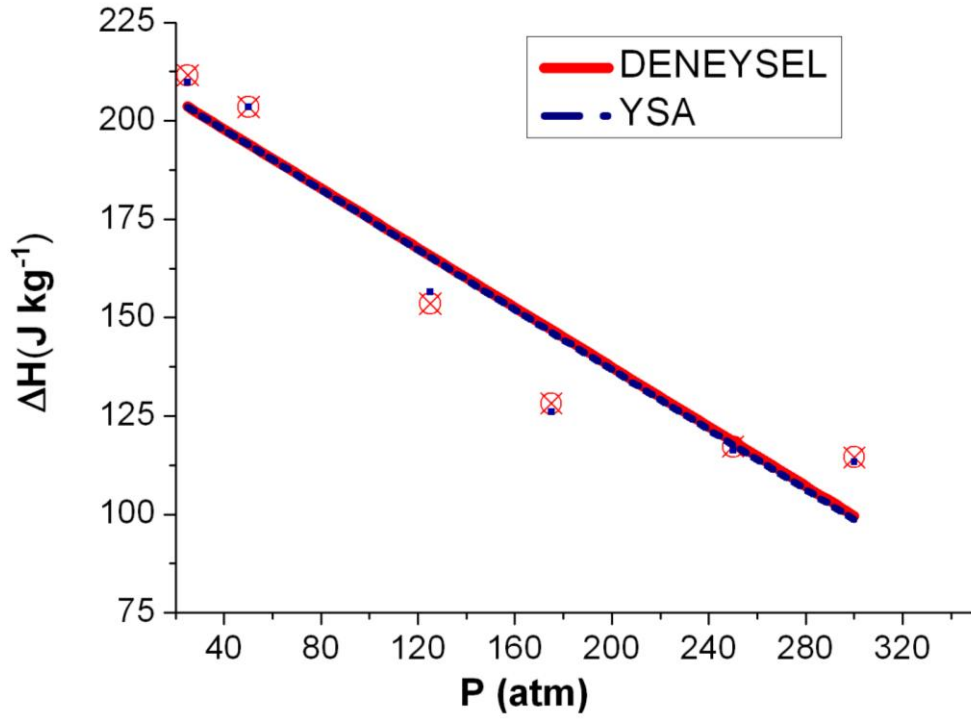
Ağa hiç gösterilmeyen deneysel veriler bu kez ağa test seti olarak sunulmuş ve YSA çıkışları elde edilmiştir. Elde edilen YSA çıkışları ve deneysel veriler Çizelge 4.7' de verilmiştir.

Çizelge 4.7 2- Metil İndol (C_9H_9N) bileşiğinin deneysel verilerinin YSA ile test edilmesi

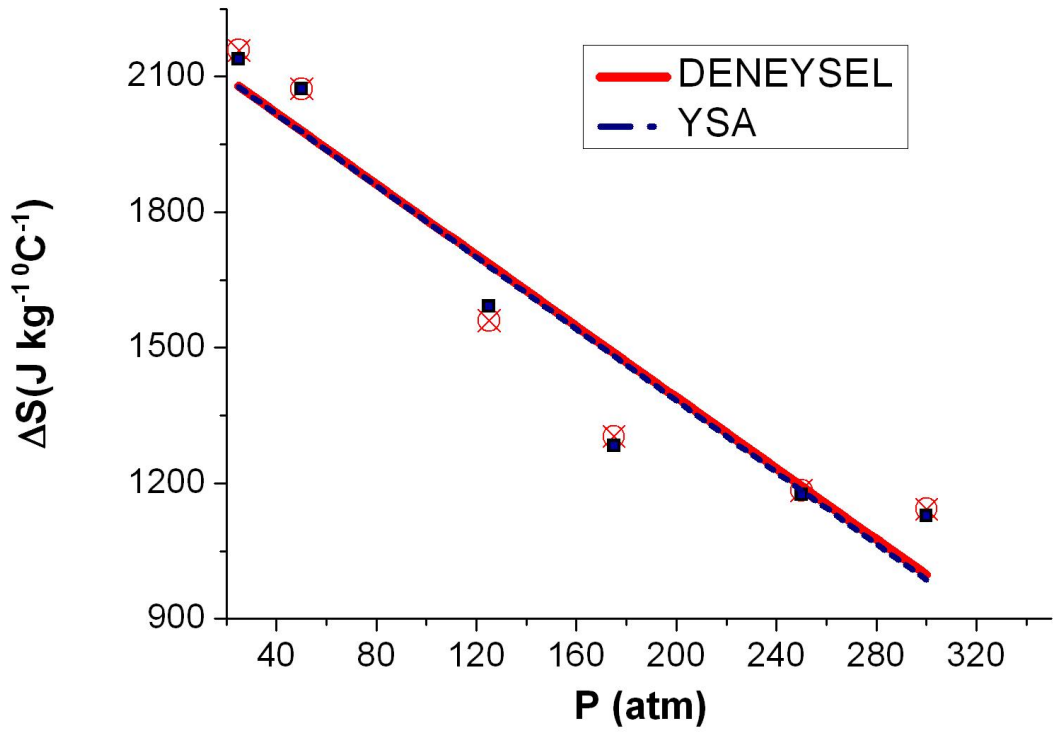
GİRİŞ DEĞERLERİ			ÇIKIŞ DEĞERLERİ					
P (atm)	$q(^{\circ}Cdk^{-1})$	$m(kg) \times 10^{-3}$	T ($^{\circ}C$)		$\Delta H(Jkg^{-1}) \times 10^3$		$\Delta S(Jkg^{-1} ^{\circ}C^{-1})$	
D	D	D	D	N	D	N	D	N
300	7.319	0.008	66.80	67.39	15.39	13.65	204.34	202.56
250	7.296	0.007	65.00	65.05	19.35	21.59	335.91	331.89
200	7.478	0.008	63.40	64.61	29.66	29.97	467.82	463.86
150	7.490	0.009	62.00	63.56	41.72	41.51	672.90	669.57
100	7.387	0.007	60.50	60.40	68.80	68.96	1137.19	1141.72
50	7.215	0.007	58.47	58.32	72.68	74.06	1278.85	1269.89

YSA çıkışları ve deneysel veriler dikkate alınarak, kritik sıcaklık, entalpi ve entropi değişiminin basınca bağlılığı, Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18’ de gösterilmiştir.

Şekil 4.16 C_9H_9N bileşiğinin basınca bağlı kritik sıcaklık değişimi



Şekil 4.17 C_9H_9N bileşiğinin basınca bağlı entalpi değişimi

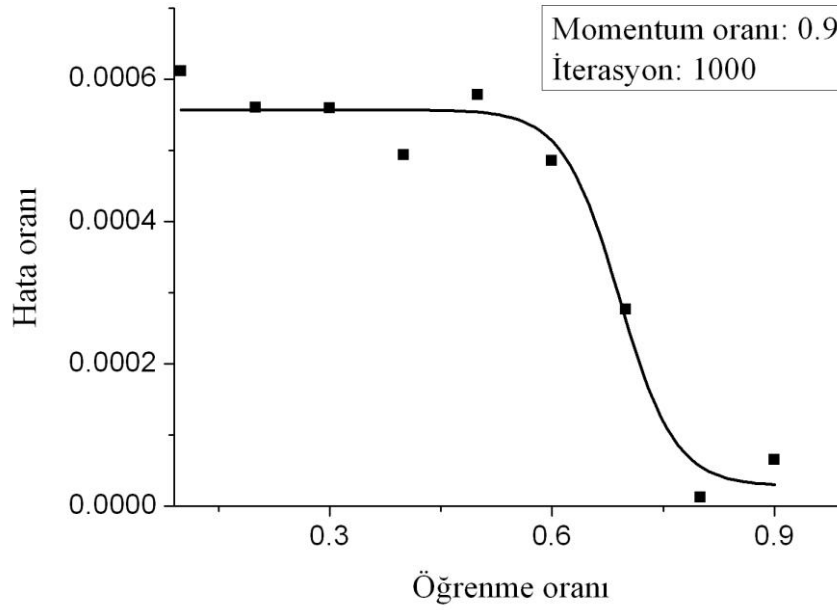


Şekil 4.18 C_9H_9N bileşiğinin basınca bağlı entropi değişimi

4.2.3 Rezorsin ($C_6H_6O_2$) Bileşiğinin DTA Analizi ve YSA Simülasyonu

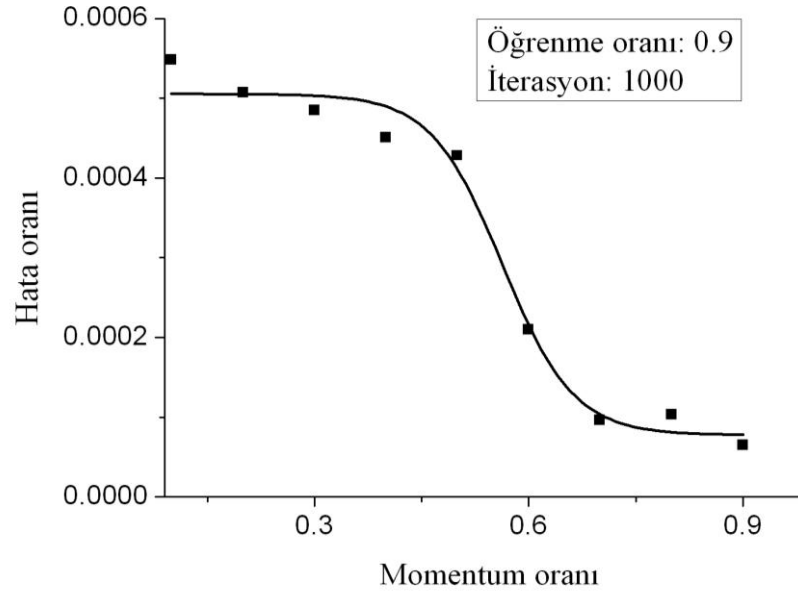
$C_6H_6O_2$ bileşiğinin farklı basınç değerleri altında (1- 300 atm) faz geçişleri incelenmiş, elde edilen deneysel veriler bir çok kez ağı gösterilerek, doğru parametrelerin elde edilmesi sağlanmıştır. Öğrenmenin en iyi gerçekleştiği parametreler saptanmış; ağı verdiği çıkışlarla deneysel veriler kıyaslanmıştır (Çizelge 4.8).

Başlangıç olarak, iterasyon sayısı ve momentum sayısı rastgele olarak atanmış ve öğrenme katsayısının en iyi sonuç verdiği değer belirlenmiştir (Şekil 4.19).



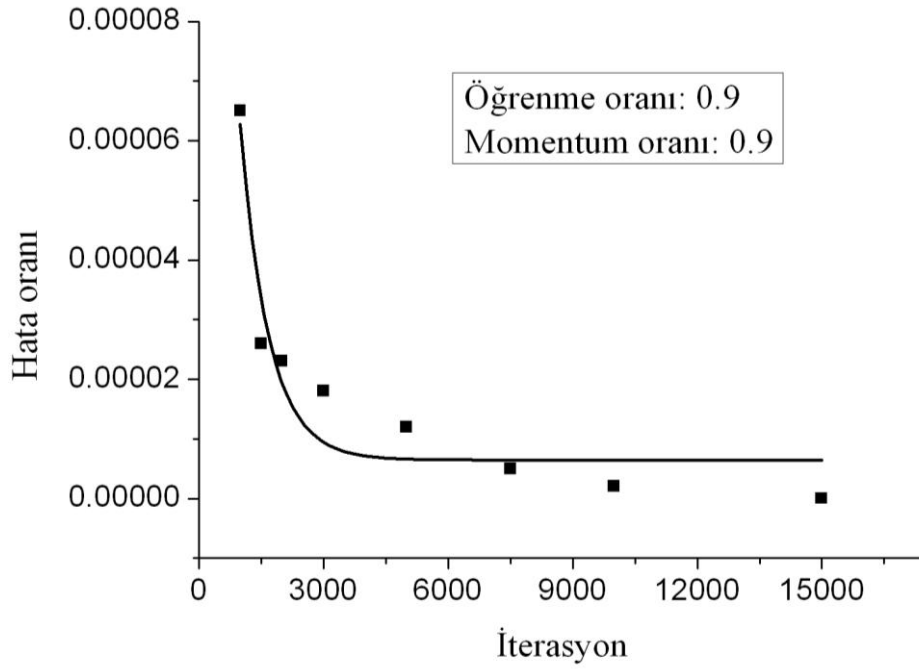
Şekil 4.19 Rezorsin ($C_6H_6O_2$) verilerinin eğitilmesinde öğrenme oranının hata analizi üzerindeki etkisi

Momentum oranı ve iterasyon sayısının sabit kabul edildiği koşulda, en iyi öğrenmenin 0.9 öğrenme katsayısı için gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bu kez öğrenme oranı 0.9 ve iterasyon sayısı 1000 olarak seçilerek momentum oranının hangi değeri için iyi çıkışlar üretildiği belirlenmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20 Rezorsin ($C_6H_6O_2$) verilerinin eğitilmesinde momentum oranının hata analizi üzerindeki etkisi

Öğrenme katsayısı ve momentum oranı için doğru değerler belirlendikten sonra iterasyon sayısı minimum hata analizi elde edilene kadar ve en iyi öğrenmenin gerçekleştiği noktaya kadar değiştirilmiştir. İterasyon sayısı 15000' e ulaştığında hatanın yeterince azaldığı ve çıkışların DTA verileri ile uyduğu gözlemlendi; sistemin aşırı öğrenmesini ve ezberlemesini önlemek amacıyla bu noktada sistem durduruldu (Şekil 4.21). Momentum ve öğrenme oranları 0.9 ve iterasyon sayısı 15000 olarak belirlenerek, DTA ölçümleri ile YSA çıkışları karşılaştırıldı.



Şekil 4.21 Rezorsin ($C_6H_6O_2$) verilerinin eğitilmesinde iterasyon sayısının hata analizi üzerindeki etkisi

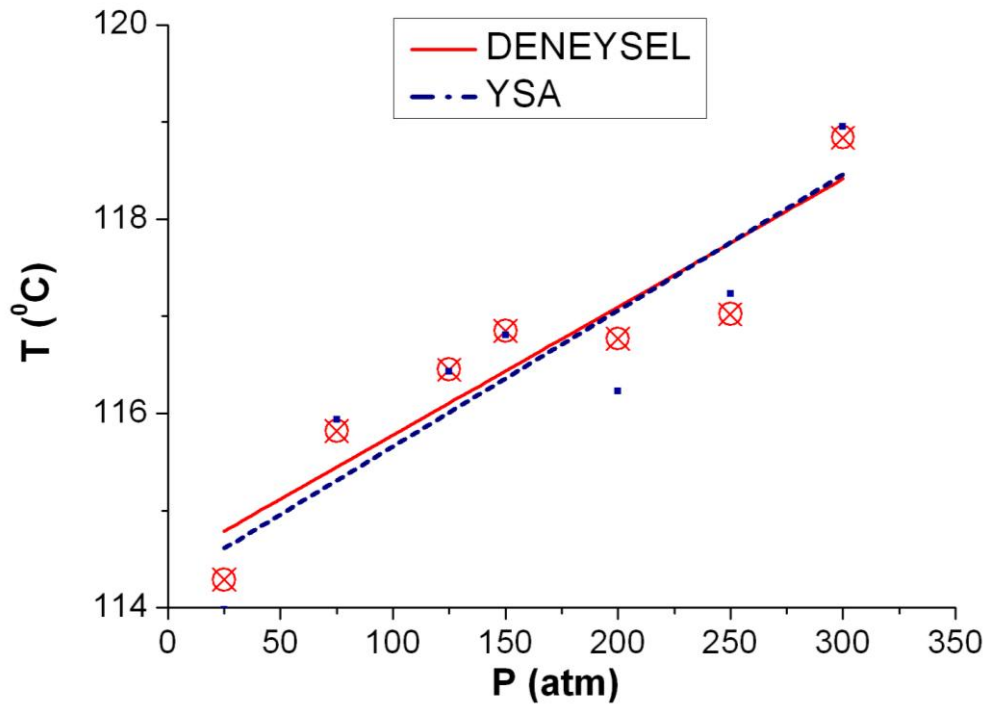
Çizelge 4.8 Rezorsin ($C_6H_6O_2$) bileşiğinin DTA analizi sonucu elde edilen deneysel veriler ile YSA çıkışlarının karşılaştırılması

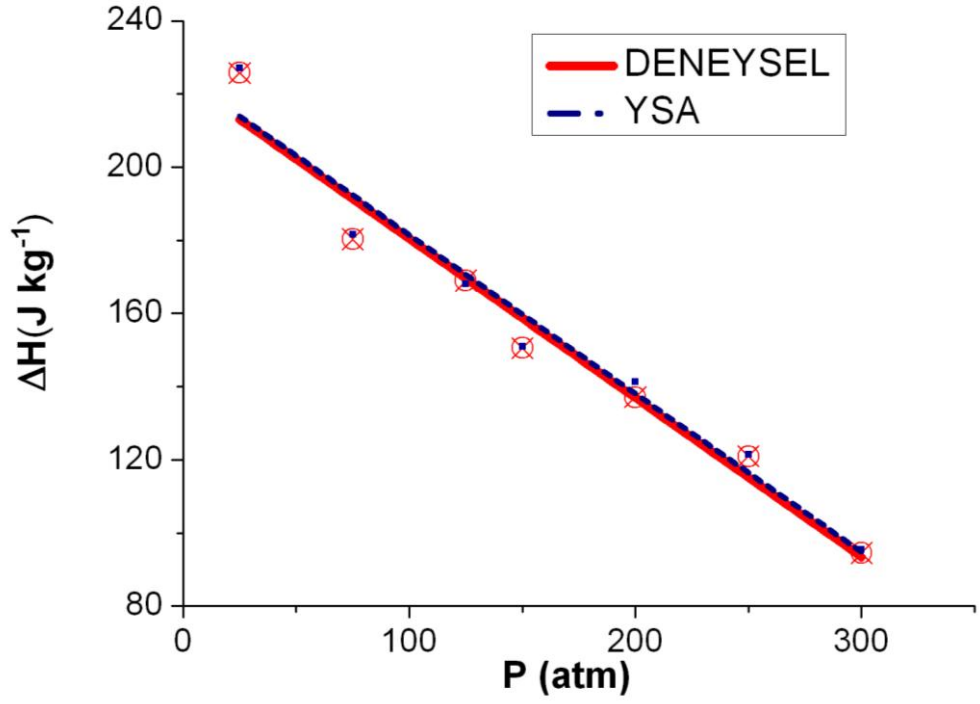
GİRİŞ DEĞERLERİ			ÇIKIŞ DEĞERLERİ					
P (atm)	$q(^{\circ}Cdk^{-1})$	$m(kg) \times 10^{-3}$	T ($^{\circ}C$)		$\Delta H(Jkg^{-1}) \times 10^3$		$\Delta S(Jkg^{-1} ^{\circ}C^{-1})$	
D	D	D	D	YSA	D	YSA	D	YSA
160	8.765	0.0410	117.20	117.04	145.99	146.02	1245.65	1247.61
100	8.688	0.0384	116.40	116.17	180.95	180.88	1554.55	1557.03
50	8.614	0.0441	115.00	115.71	189.61	189.66	1648.78	1639.09
1	7.481	0.0421	114.40	114.11	238.76	238.94	2087.06	2093.94

Ağın öğrenmesi konusunda kesin bir yorum yapabilmek için, deneysel verilerin bir kısmı test seti olarak ağa gösterilerek çıkışlar üretmesi istendi (Çizelge 4.9). Elde edilen çıkışlar ve deneysel veriler doğrultusunda, basınca bağlı kritik sıcaklık, entalpi ve entropi değişimleri incelendi (Şekil 4.22, Şekil 4.23, Şekil 4.24).

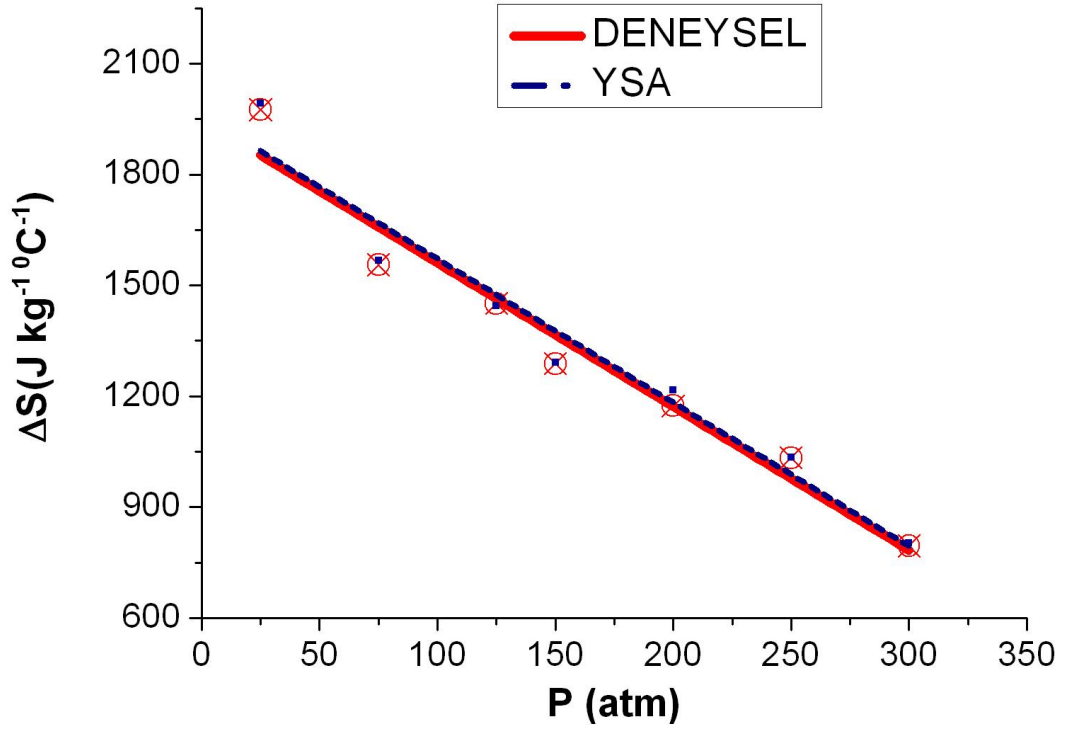
Çizelge 4.9 Rezorsin ($C_6H_6O_2$) bileşiğinin deneysel verilerinin YSA ile test edilmesi

GİRİŞ DEĞERLERİ			ÇIKIŞ DEĞERLERİ					
P (atm)	$q(^{\circ}Cdk^{-1})$	$m(kg) \times 10^{-3}$	T ($^{\circ}C$)		$\Delta H(Jkg^{-1}) \times 10^3$		$\Delta S(Jkg^{-1} ^{\circ}C^{-1})$	
D	D	D	D	YSA	D	YSA	D	YSA
300	8.96	0.0432	118.84	118.95	94.53	95.52	795.44	803.44
250	7.54	0.0420	117.02	117.23	120.94	121.42	1033.50	1035.74
200	7.96	0.0412	116.77	116.23	137.09	141.37	1174.02	1216.30
150	8.72	0.0410	116.85	116.81	150.57	150.98	1288.58	1292.53
125	8.68	0.0384	116.45	116.43	168.97	168.14	1451.01	1444.13
75	8.42	0.0441	115.82	115.94	180.33	181.62	1556.35	1566.50
25	7.38	0.0421	114.29	113.98	225.77	227.08	1975.41	1992.28

Şekil 4.22 $C_6H_6O_2$ bileşiğinin basınca bağlı kritik sıcaklık değişimi



Şekil 4.23 $C_6H_6O_2$ bileşiğinin basınca bağlı entalpi değişimi



Şekil 4.24 $C_6H_6O_2$ bileşiğinin basınca bağlı entropi değişimi

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması yüksek basınç ortamında faz geçişlerinin incelenebilmesi için inorganik ve organik bileşikler ile çalışılarak oluşturulmuştur. Temelde deneysel ve analitik olmak üzere iki bölümden meydana gelmektedir. Deneysel çalışma bölümünde, inert azot gazının sıkıştırılması ile yüksek basınç altında ölçüm alabilme niteliği kazandırılan DTA cihazı ile 1- 300 atm basınç değerleri arasında Organik [Potasyum Nitrat (KNO_3)] ve İnorganik [α - Naftol ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$), 2- Metil İndol ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$), Rezorsin ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$)] bileşiklerin faz geçişleri gözlemlenmiş; kritik sıcaklık, entalpi ve entropi değişimleri incelenmiştir. Analitik bölümde ise YSA yöntemi ile simülasyon çalışması yapılarak bir öngörü elde edilmeye çalışılmıştır. YSA' nın eğitilmesinde, doğru parametrelerin (momentum katsayısı, öğrenme oranı ve iterasyon sayısı) probleme uygun bir şekilde belirlenmesiyle ağ başarılı bir şekilde öğrenme gerçekleştirmiş, deneysel verilerle uygunluk gösteren çıkışlar üretmiştir. Ancak sistemin güvenilirliği açısından eğitmenin yanı sıra test seti oluşturularak ağın, kendisine daha önce gösterilmeyen girişler için doğru çıkışlar verebilecek nitelikte olup olmadığı saptanmıştır. Test setindeki verilerin kendisine daha önce gösterilmemiş olmasına rağmen, ürettiği çıkışlar deneysel verilerle uygunluk göstermiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasının orijinalliği ve bilime olan katkısı aşağıdaki şekilde açıklanabilir:

YSA modellemesinin doğru bir şekilde gerçekleştirilmesi, ağın yeterli ölçüde eğitilmesi ve doğru parametrelerin belirlenmesi ile YSA yönteminin deneysel çalışmalara hız kazandırabilecek nitelikte olduğu söylenebilir.

Yüksek basınç ortamında faz geçişlerini incelemek için gerçekleştirilen bu tez çalışmasının ana konusu üzerinde eksik kalan ve gelecekte yapılması planlanan çalışmalara devam edilecektir. Yüksek basınç elde edilebilmesi için inert ve silikon bazlı hidrolik yağ kullanılarak basınç ünitesinin yeniden tasarlanması, 5000 bar basınç değerine kadar ölçüm alınması ve farklı malzeme gruplarının incelenmesi hedeflenmektedir. Elde edilen deneysel verilerin simülasyonu için yapay sinir ağları modellemesinin yanı sıra çok değişkenli lineer regresyon (MLR) yöntemi gibi farklı modelleme teknikleri ile bu konu üzerindeki çalışmalar daha da geliştirilecektir

KAYNAKLAR

- Atkins, P. W. (1998), Physical Chemistry, Oxford University Pres (6th Edition), Tokyo.
- Beken. M. (2002), " Yüksek Basınç Altında Çalışan Diferansiyel Termal Analiz Cihazının Geliştirilmesi, "Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora tezi, İstanbul.
- Beken, M. (2010a), "The Neural Network and Multivariate Linear Regression Approach for Observing Phase Transitions of Polymers with the Differential Thermal Analysis Method" Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (baskıda).
- Beken, M. (2010b), "Artificial Neural Network Prediction for Thermal Decomposition of Potassium Nitrate (KNO_3) and Benzoic Acid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$)", Modern Physics Letters B, (baskıda).
- Culloch, M.ve Pitts, W.S. (1943). "A Logical Calculus of The Ideas Immanent in Neural Nets", Bull. Math. W.S Biophys, 5:115-133.
- Eberhart, R.C. ve Dobbins, R.W., (1990), Neural Network PC Tools: A Practical Guide, Academic Press, San Diego.
- Efe, M. Ö. ve Kaynak, O. (2000), Yapay Sinir Ağları ve Uygulamaları, Boğaziçi Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Ekonomou, L., Fotis, G.P., Maris, T.I. ve Liatsis, P. (2007), Estimation of The Electromagnetic Field Radiating by Electrostatic Discharges Using Artificial Neural Networks, Simulation Modelling Practice and Theory, 15: 1089–1102.
- Hagan, M.T., Demuth, H.B. ve Beale, M. (1996), Neural Network Design, PWS Publishing, Boston.
- Hassoun, M.S (1995) , Fundamentals of Artificial Neural Networks, MIT Press, Massachusetts Institue of Technology, Cambridge.
- Hatakeyama, T. ve Zhenhai, L. (1998), Handbook of Thermal Anaysis, John Wiley & Sons Publishing, Netherlands.
- Haykin, S. (1994), Neural Networks , Macmillan Collage Printing Company, New Jersey.
- Hebb, D.O. (1949), The Organization of Behaviour, John WileySons, New York.
- Hopfield, J.J. (1982), "Neural Networks and Physical Systems with Emergent Collective Computational Abilities," Proceedings of National Academy of Science, 79:2554-2558.
- Hopfield, J.J. ve Tank D.W. (1985), Neural Computation of Decisions in Optimization Problem, Biological Cybernetics, 52: 141-152.
- Kao, S.H., Arpacı, V.S. ve Selamet, A. (2000), Introduction To Heat Transfer, Prentice Hall, Newyork.
- Çengel, Y. ve Boles, M.A (2005), Thermodynamics: An Engineering Approach, Mc Graw Hill Science/Engineering/Math, Newyork.
- Karlık, B. (1994), Myoelectric Control of Multifunction Prosthesis Using Neural Networks", Yıldız Teknik Üniversitesi, Doktora Tezi, İstanbul.

- Keong, K.G., Sha, W ve Malinov, S. (2004), “Artificial Neural Network Modelling of The Ni-P Based Amorphous Alloys, Mater.Sci.Eng A, 365:212-218.
- Kohonen, T. (1984), Self-Organization and Associative Memory, Springer-Verlag Publishing, Berlin.
- Moran, M.J, Shapiro, H. N., Munson, B.R ve DeWitt, D.P (2002), Introduction to Thermal Systems Engineering: Thermodynamics, Fluid Mechanics, and Heat Transfer, Wiley Publishing, Newyork.
- Müller, U. (2003) “Artificial Intelligence—Applications in High Energy and Nuclear Physics, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, 502:811–814
- Özemre, A.Y. (1977), Teorik Fizik Dersleri, İstanbul Üniversitesi Fen Fakültesi Basımevi, İstanbul.
- Öztemel, E. (2003), Yapay Sinir Ağları, Papatya Yayıncılık, İstanbul .
- Rumelhart, D.E., Hinton, G.E ve Williams, R.J. (1986), Learning Internal Representations by Error Propagation, MIT Press, Cambridge.
- Rumelhart, D. E. ve McClelland, J. L. (1986), Parallel Distributed Processing: Explorations in the Microstructure of Cognition, MA: MIT Pres., Cambridge.
- Sears ve Salinger, S. (1998), Themodynamics Kinetic Theory & Statistical, Addison Wesley Longman, San Francisco.
- Tomaszewicz, E. ve Kotfica, M. (2003), “Application of Neural Networks in Analysis of Thermal Decomposition of CoSO_4 ”, J Therm Anal Cal., 74:583-588.
- Trafalis, T.B. ve Couellan, N. (1998), “An Incremental Nonlinear Primal-Dual Algorithm and Applications to Artificial Neural Networks Training”, Proceedings of LSS’98 preprints, 2: 1053-1059.
- Ünlü, F. (2007) "Geçiş Metali-Fosfin Komplekslerinin Termal Özelliklerinin İncelenmesi" Çukurova Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Van Ness, H.C. (1983), Understanding Thermodynamics, Dover Publications, Newyork.
- Werbos, J. (1994), “Beyond regression: New tools for prediction and analysis in the behavioral sciences,” Ph. D. Thesis, Harvard University, Cambridge, MA (published as The Roots of Backpropagation, John Wiley & Sons Publishing, New York.
- Zhang, Z. ve Friedrich K.; Artificial neural networks (2003), Applied to polymer composites: a review; Composites Science and Technology 63: 2029–2044.

EKLER

Şekil Ek 1 YSA ekran görüntüsü

```

H:\VTEZ_YSA\ALFANA-1\YSATRA-1.EXE
Do you want to look at data just read?
Answer yes or no :yes
0 0.001000
1 0.828800
2 0.260000
3 0.100000
4 0.738700
5 0.290000
6 0.150000
7 0.749000
8 0.290000
9 0.200000
10 0.687800
11 0.280000
0.210060 0.979000 0.177450 0.982100 0.140170 0.985000 0.124050 0
.986000
Momentum rate eta (default=0.9)? : .9
Learning rate alfa (default=0.7)? : .9
Max total error (default=0.00001)? :
Max individual error (default=0.00001)? :
Max number of iteration (default=1000)? : 40000

Performs iterations PLEASE DON'T TOUCH!!!
If you want to use the computer:
1) please press a button then wait
2) appears a table that contains error term
(it takes approximately 1 minute)
3) after that please press 'd' button
again please wait a minute
4) then you see a message that reads 'please press a button'
please press a button after that wait a minute. Thanks a lot for doing these steps.

Total number of iteration is 39328
Normalized system error is 0.000000

Please press a button for continue_

```

Şekil Ek 1.1 Yapay Sinir Ağları eğitme programı ekran görüntüsü

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	09.09.1986	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	2000-2004	Şehremini Lisesi (YDA)
Lisans	2004-2008	Yıldız Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	2008-2010	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Anabilim Dalı, Tezli Yüksek Lisans Programı

Çalıştığı kurum(lar)

2008-Devam ediyor Haliç Üniversitesi Fen-Ed. Fak. Uygulamalı
Matematik Bölümü Araştırma Görevlisi