

# KİMYASAL KİNETİK

## İçindekiler

- Giriş
- Basit Reaksiyonlar ve Reaksiyon Mekanizması
- Molekül Çarpışmaları ve Etkinleşme Enerjisi
- Reaksiyon Hızı
- Reaksiyon Hız Denklemlerinin Yazılması
- Birinci, İkinci ve Sıfırıncı Dereceden Reaksiyon Hız Denklemleri
- Reaksiyon Hızlarını Etkileyen Faktörler

Bu notların hazırlanmasında başlıca,

1) Anadolu Üniversitesi'ne ait «<http://w2.anadolu.edu.tr/aos/kitap/IOLTP/2280/unite08.pdf>» bağlantısında verilen Yrd. Doç. Dr. Hayrettin Türk'ün (Şimdi Prof. Dr.) «Kimyasal Reaksiyonlarda Hız» notlarından ve

2) Stephen Turns tarafından yazılan «An Introduction to Combustion: Concepts and Applications, 2<sup>ND</sup> Ed.» kitabından yararlanılmıştır.

*Mustafa EYRİBOYUN*

# KİMYASAL KİNETİK

## 1. GİRİŞ

Kimyasal reaksiyonların hızını ifade ederken çok sık olarak "kinetik" sözcüğü karşımıza çıkar. Bu durumu açıklamak için kimyasal kinetik kavramını irdeleyelim.

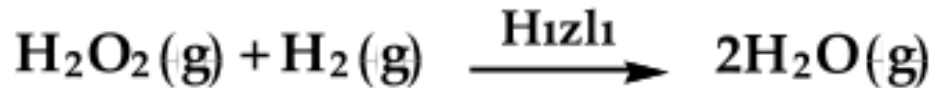
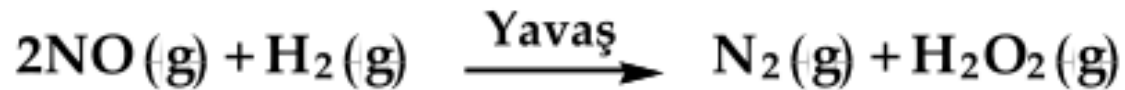
Kimyasal kinetik, bir reaksiyonunun nasıl yürüdüğü, ne kadar hızlı yürüdüğü, hangi mekanizma ile (yoldan) yürüdüğü ve hızına hangi faktörlerin nasıl etki ettiği hakkında bilgi veren, kimyanın çalışma alanlarından biridir. Bir başka ifade ile kimyasal kinetik, bir reaksiyonun başladığı andan dengeye ulaşana kadar geçen süredeki yürüşüne ilişkin zamana bağlı olarak değişen nicelikleri belirlemeye çalışır. Bu nedenle kimyasal kinetik denklemlerinde daima bir *zaman* (*t*) terimi yer alır. Dengeye ulaşmış bir reaksiyonda artık "kinetik süreç" bitmiştir ve denge olayları termodinamik tarafından incelenir.

## 2. Basit Reaksiyonlar ve Reaksiyon Mekanizması

Kimyasal reaksiyonların çoğunda, reaktantlardan ürün oluşumu birden fazla adımda (basamakta) gerçekleşir. Örneğin azot monoksit gazı ile hidrojen gazı uygun koşullarda reaksiyona girdiğinde ürün olarak azot ve su oluşur. Bu reaksiyon için denkleştirilmiş reaksiyon denklemi



şeklinde dir. Ancak bu reaksiyon, deneysel sonuçlara göre iki adımda gerçekleşen yani ardarda yürüyen iki basit (elementer) reaksiyondan oluşan bir toplam reaksiyondur. **Basit (elementer) reaksiyonlar** "*reaktantların birbirleri ile çarpışarak ürünler verdiği reaksiyonlar*" olarak tanımlanabilir. Yukarıdaki toplam reaksiyon için basit reaksiyonların



olduğu belirlenmiştir. Bu iki basit reaksiyonun toplamı yukarıdaki toplam reaksiyonu verir. Ancak toplam reaksiyonun yazılış şeklinden ürünlerin hangi bileşenlerin birbiri ile çarpışması sonucu oluştuğu anlaşılamaz. Buna karşılık yukarıdaki iki basit reaksiyon, hangi bileşenlerin  $N_2$  ve  $H_2O$  oluşması için birbirleri ile çarpıştıklarını, açıkça göstermektedir. Örneğin nihaî ürün olan su ( $H_2O$ ), başlangıçta ortamda olmayan  $H_2O_2$  ile hidrojen molekülünün ( $H_2$ ) reaksiyona girmeleri sonucu oluşmaktadır.

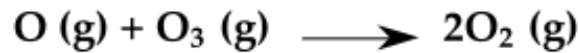
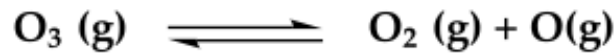
Bir reaksiyonun yürüyüşü sırasında ard arda gerçekleşen basit reaksiyonlar dizisi o **reaksiyonun mekanizmasını** verir.

Reaksiyon mekanizmalarına bakıldığında, genelde yavaş yürüyen basit bir reaksiyon sonucu oluşan ve toplam reaksiyon denkleminde bulunmayan bir ürünün; hızlı yürüyen bir başka basit reaksiyon tarafından hemen tüketildiği görülür.

Bu nedenle genel reaksiyon denklemlerinde hiçbir zaman görünmeyen ancak, reaksiyon sırasında oluşup, ardından daha hızlı yürüyen bir reaksiyon tarafından tüketilen maddelere "ara ürün" denir. Örnek reaksiyonumuzda  $\text{H}_2\text{O}_2$  (g) bir ara üründür.

## Çözümlü Soru 1

Ozonun ( $\text{O}_3$ ) parçalanmasına ilişkin reaksiyon mekanizması aşağıda verilen şekildedir. Bu reaksiyonun ara ürünü var mıdır? Varsa hangisidir?



### Cevap

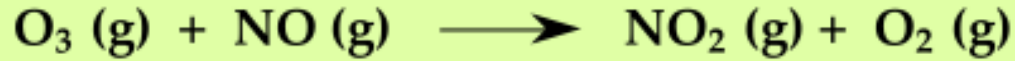
Ara ürün  $\text{O} (\text{g})$  atomudur. Çünkü ozonun parçalanmasında toplam reaksiyon,



olduğundan,  $\text{O} (\text{g})$  toplam reaksiyonda gözükmemektedir ve birinci basit reaksiyon tarafından oluşturulmakta, ikinci basit reaksiyon tarafından harcanmaktadır.

## 3. Molekül Çarpışmaları ve Etkinleşme Enerjisi

Basit (elementer) bir reaksiyonda, reaksiyonun yazılan bileşenler arasında yürüdüğünü yukarıda belirtmiştik. Şimdi de  $O_3$  ile NO arasındaki basit reaksiyonu inceleyelim:



Azot dioksit ( $NO_2$ ) ve oksijen ( $O_2$ ) oluşumu için  $O_3$  ile NO gazlarının etkileşmeleri yani birbirleri ile çarpışmaları gerekir. Doğal olarak belli bir sıcaklıkta bulunan gaz  $O_3$  ve NO molekülleri rastgele yönlerde hareket etmekte ve bunların hızları (kinetik enerjileri) sürekli değişmektedir. Bu moleküller rastgele yönlerde hareketleri sonucu çarpışmakta, çarpışmanın sayısı derişime (basınca) ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir. Ancak her bir çarpışmanın ürün oluşturma şansı aynı değildir ve çarpışmaların çok küçük bir kesri ürün oluşturabilecek **etkin çarpışma**dır.

Bir çarpışmanın ürün verecek bir çarpışma yani etkin bir çarpışma olabilmesi için iki koşul sağlanmalıdır:

- Reaktantlar birbirlerine doğru yaklaşırken, sahip oldukları elektronlar nedeniyle oluşan itme kuvvetini yenecek ve çarpışmayı sağlayacak kinetik enerjiye sahip olmalıdırlar,
- Gerçekleşen çarpışmalar, uygun geometride olmalıdırlar.

Yeteri kadar kinetik enerjiye sahip olmayan moleküller, birbirlerine yaklaşması sırasında elektronlarının birbirlerini itmelerinden doğan itme kuvvetini yenemeyeceklerinden çarpışamazlar; bu durumda ürün oluşması ihtimal dahilinde olmaz.

*Ürün oluşumu ancak ,*

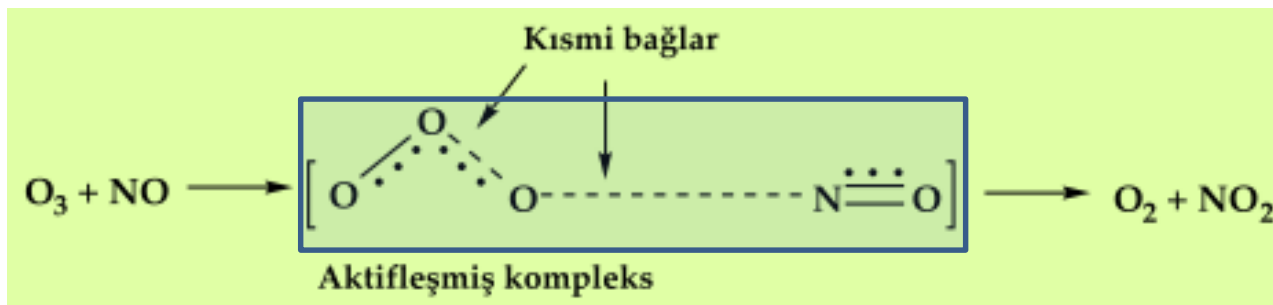
*Yeteri kadar yüksek kinetik enerjiye sahip moleküllerin  
Uygun açı ve yönden çarpışmaları ile mümkündür.*

## KİMYASAL KİNETİK

Örneğin kinetik enerjisi yüksek olan bir  $O_3$  molekülüne yine yüksek enerjili bir  $NO$  molekülü, N atomu doğrultusunda çarparsa, çarpışma **uygun bir çarpışma** olur ve ürün oluşumu gözlenebilir. Buna karşılık O atomu doğrultusunda çarparsa çarpışma uygun bir çarpışma olmaz ve ürün oluşumu gözlenmez. Aşağıda uygun olan ve olmayan çarpışmalara birer örnek verilmiştir.



Etkin bir çarpışma yapan reaktant molekülleri, ürünleri vermeden önce çok kısa bir süre için "**etkinleşmiş kompleks veya aktifleşmiş kompleks**" adı verilen kararsız bir ara bileşik oluştururlar.

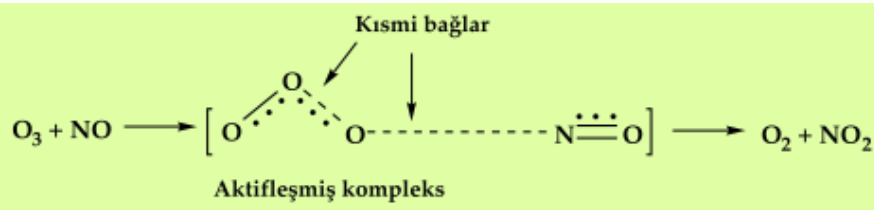
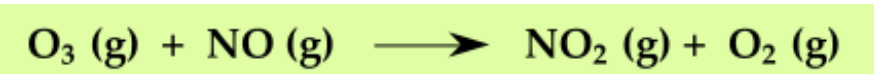
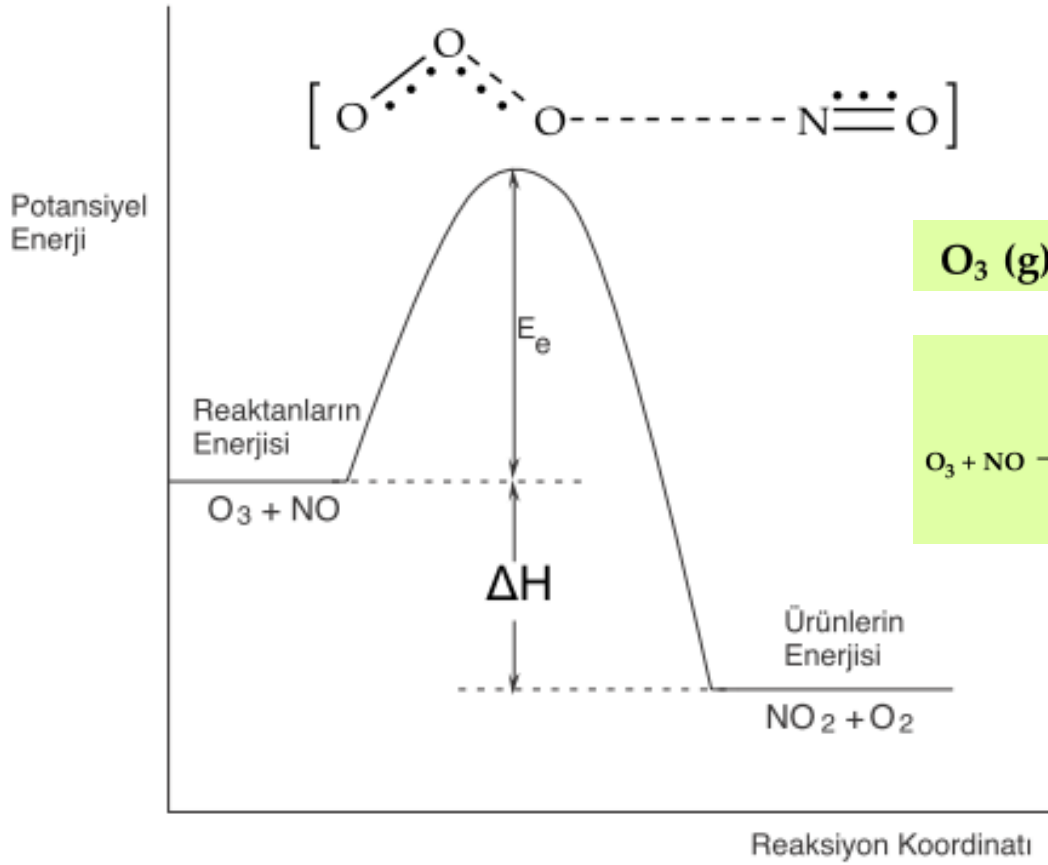




# KİMYASAL KİNETİK

Bu kararsız kompleks oldukça yüksek potansiyel enerjiye sahiptir ve daha kararlı bileşikler vermek üzere hemen ayrılır. Bu ayrılma; tekrar reaktantları oluşturmak üzere veya ürünleri vermek üzere, yani iki yöne de olabilir. Yukarıda verdiğimiz örnek reaksiyon için *'potansiyel enerji-reaksiyon koordinatını'* çizersek; şekilde gösterilene benzer bir diyagram elde ederiz.

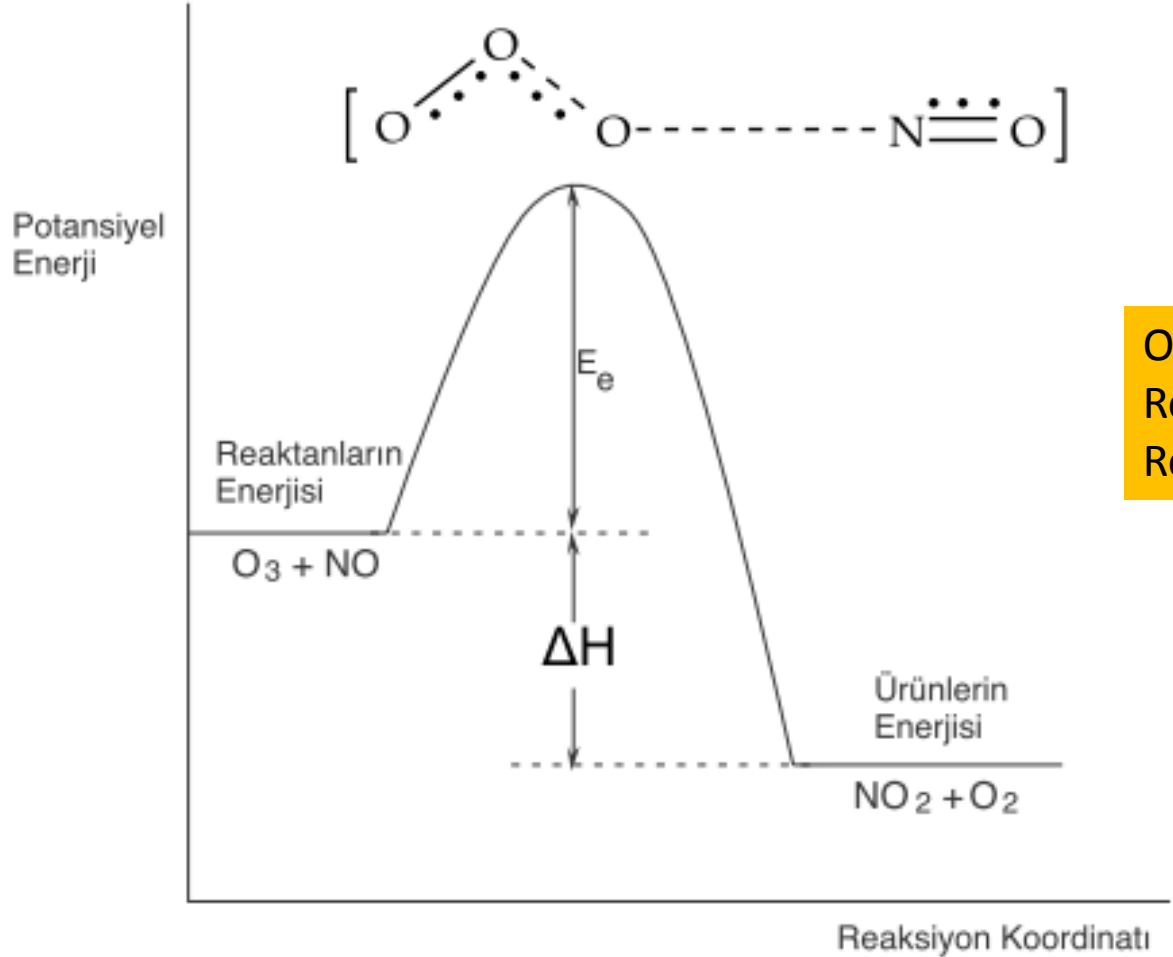
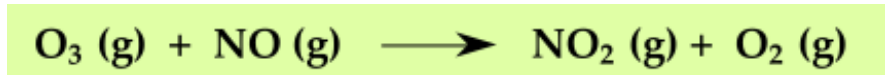
**Etkinleşmiş kompleksin enerjisi, hem reaktantların hem de ürünlerin enerjisinden daha büyüktür.**



O<sub>3</sub> ile NO Arasındaki Reaksiyonun Potansiyel Enerjisinin Reaksiyon Koordinatı ile Değişimi

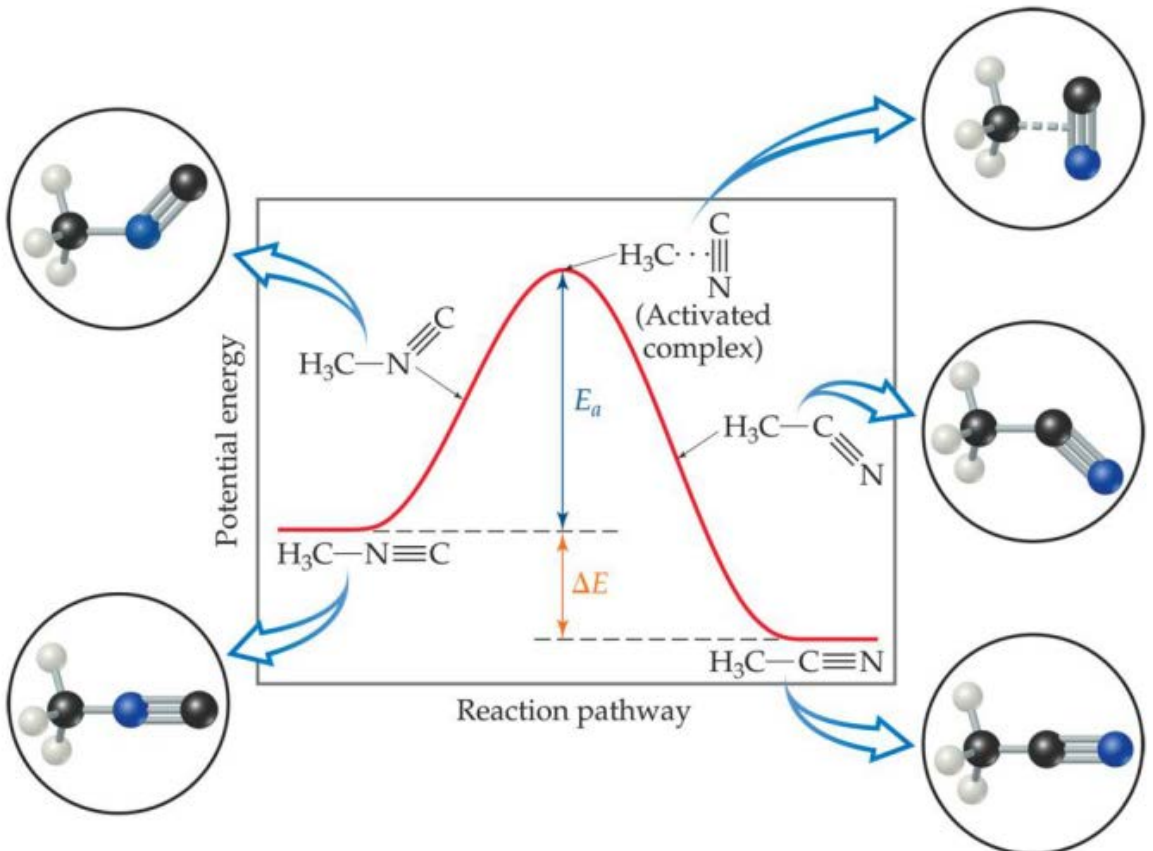
# KİMYASAL KİNETİK

Ürünlerin toplam enerjileri (entalpileri) ile reaktantların toplam enerjileri (entalpileri) arasındaki fark, **reaksiyon entalpisine** ( $\Delta H$ ) eşittir. Şekil'deki  $\Delta H$ 'ın değeri negatif bir değer olduğundan reaksiyon ekzotermiktir.



O<sub>3</sub> ile NO Arasındaki Reaksiyonun Potansiyel Enerjisinin Reaksiyon Koordinatı ile Değişimi

# KİMYASAL KİNETİK

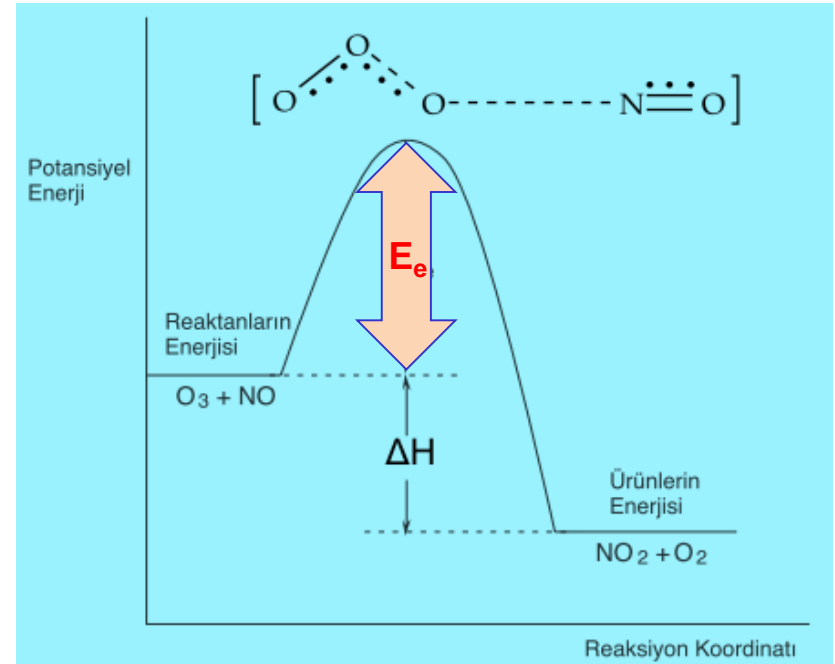


# KİMYASAL KİNETİK

Diyagramda  $E_e$  ile işaretlenmiş **etkinleşmiş kompleksin** potansiyel enerjisi ile **reaktantların** potansiyel enerjisi arasındaki fark "**etkinleşme (aktivasyon) enerjisi**" olarak bilinir. Reaksiyonun gerçekleşme ihtimali için reaktantların öncelikle bu enerji engelini aşacak bir enerjiye sahip olmaları gerekir.

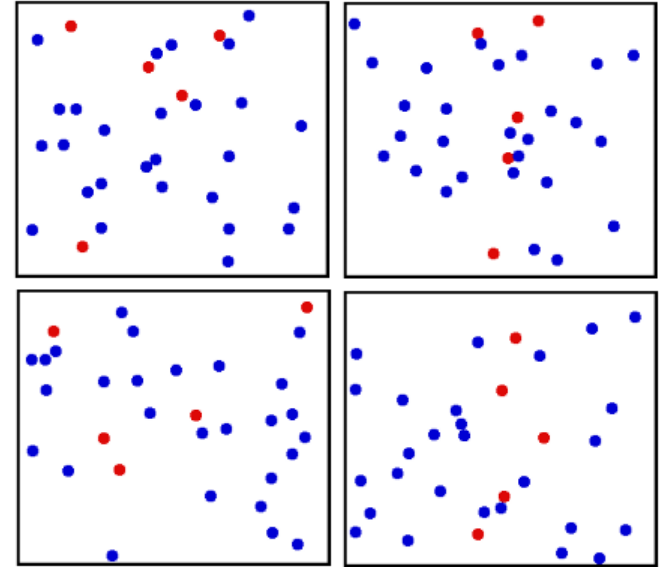
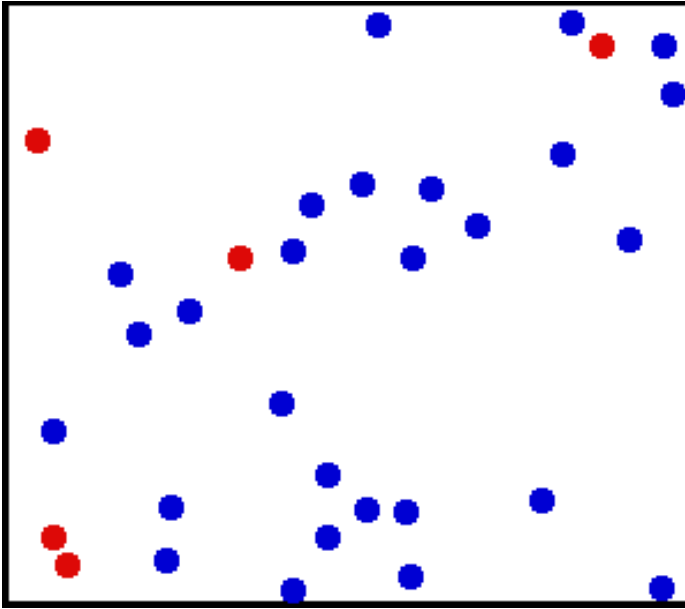
Reaksiyonların  $E_e$  değerleri genelde **40-250 kJ/mol** arasındadır.

*Bir reaksiyonunun  $E_e$  değeri ne kadar **büyükse**, reaksiyon o derece **yavaş** yürür.* Bunun nedeni de etkinleşme enerjisi engelini aşabilecek derecede enerjiye sahip moleküllerin kesrinin çok küçük olmasıdır.



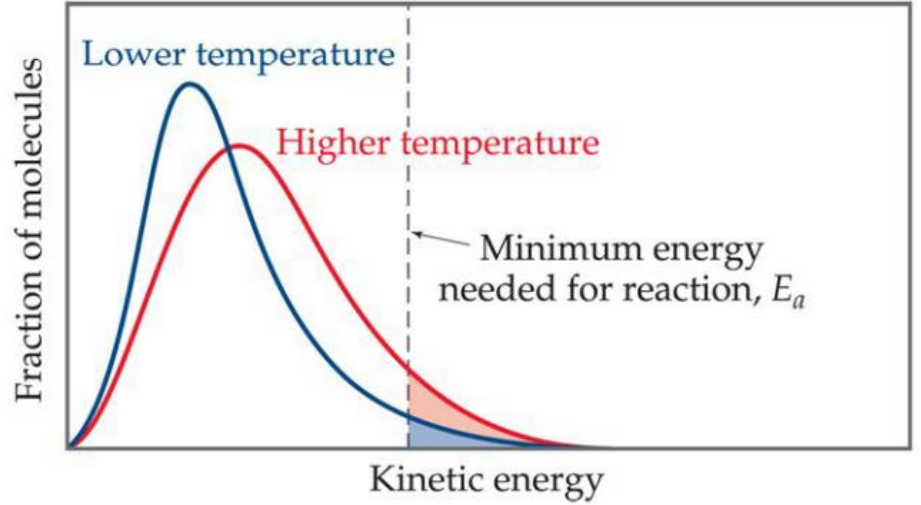
# KİMYASAL KİNETİK

*Kimyasal reaksiyon hızlarının genel olarak (reaksiyon ister endotermik **yani ısı alan**, ister ekzotermik **yani ısı salan olsun**) sıcaklıkla arttığı gözlenir. Bu da doğrudan sıcaklık artması nedeniyle moleküllerin **enerjilerinin artması** ile ilgilidir.*



Sıcaklık artışı **etkin çarpışma yapabilecek moleküllerin kesrini arttırdığından**, doğal olarak sonuçta ileriye ve geriye olan reaksiyonların **hızları artar**. Şekil 8.2'de aynı maddenin iki farklı sıcaklıkta molekül kesri-kinetik enerjisi diyagramı verilmiştir. Her iki eğrinin altında kalan **taralı alan**, reaksiyona girerek ürün oluşturabilecek büyüklükte enerjiye sahip moleküllerin **sayısı ile orantılıdır**.

*Görüldüğü gibi enerjileri  $T_2$  sıcaklığında  $E_e$ 'den büyük olan moleküllerin sayısı  $T_1$  sıcaklığındakilerden daha fazladır. Bu da sonuç olarak, **sıcaklık arttıkça etkin çarpışma sayısının artması** olgusunu doğurur.*



## 4. Reaksiyon hızı

Reaksiyon hızı, "**birim zamanda bir reaktant veya bir ürünün derişimindeki değişim**" olarak tanımlanır.

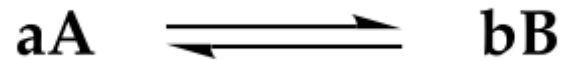
$$\text{Reaksiyon hızı (r)} = \frac{\text{Derişimdeki değişim}}{\text{Değişim sırasında geçen süre}}$$

$$r = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

Reaksiyon hızının birimi çoğu zaman **mol/ lt zaman** olarak verilir ve **zaman** birimi için reaksiyon hızına bağlı olarak **saniye, dakika, saat, gün** vs gibi bir birim seçilir. Reaksiyonların çoğunun **hızı**, başlangıç anından dengeye ulaşıncaya kadar **sabit olmayıp** sürekli olarak düzgün bir şekilde **değişir**. Bunun nedeni de, başlangıçta reaktantlar arasında büyük olan **etkin çarpışma sayısının**, reaksiyon ilerledikçe ürün oluşumu nedeniyle **reaktant derişimindeki azalma** sonucu, gittikçe **azalmasıdır**. Buna karşılık **başlangıçta** geriye doğru olan reaksiyonun, reaksiyon hızı **sıfır** iken, reaksiyon ilerledikçe **artar**.

*İleri ve geri reaksiyonların hızı eşit olduğunda ise reaksiyon dengeye ulaşmış olur.*

*Şimdi bir reaksiyon için, derişimdeki değişmeye göre reaksiyon hız denkleminin nasıl yazılacağını görelim. Bir reaksiyonun hızı, reaktant derişimine bağlı olarak da, ürün derişimine bağlı olarak da yazılabilir.*



gibi bir reaksiyonunun hızı ( $r$ )

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = +\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} \quad \text{olur.}$$

Reaktanta ait terimin "eksi" işaretli olması, reaktant derişiminin zamanla azaldığını ifade eder.

Genelde reaksiyon hızı, reaktantlardan birinin derişiminin zamana bağlı olarak değişimi izlenerek belirlenir.



## 5. Reaksiyon Hız Denklemlerinin Yazılması

Reaksiyon hızı, derişim terimleri ile hız sabiti (**k**) adı verilen bir katsayı çarpımı olarak da ifade edilebilir.

Bu ifade genel olarak řu şekildedir:

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} [\mathbf{A}]^a [\mathbf{B}]^b [\mathbf{C}]^c \dots$$

Buradaki  $a, b, c \dots$  üstel terimleri denkleştirilmiş reaksiyon denklemindeki stokiyometrik katsayılara karşılık gelmeyen artı veya eksi 1, 2, 3 gibi tam sayılar ile  $1/2, 3/2$  gibi yarı-tam sayılardır.

Bu sayılar bir reaksiyonun genel derecesini (mertebesini) ve her bir bileşene göre derecesini (mertebesini) verirler.

## KİMYASAL REAKSİYONLARDA HIZ

Bir reaksiyon hız denkleminde hangi derişim terimlerinin ve bunların hangi üslerle yeralacağı ancak deneysel sonuçlar ile belirlenebilir.

Çok basamaklı bir reaksiyonun **denkleştirilmiş reaksiyon denklemine bakarak reaksiyon hızı ifadesi yazılamaz**. Ancak **bir kimyasal reaksiyonun, basit (elementer) reaksiyon olduğu biliniyorsa, reaksiyon denklemine bakılarak hız ifadesi yazılabilir**.

NO ile H<sub>2</sub> arasındaki örnek reaksiyonunun denkleştirilmiş reaksiyon denklemini:

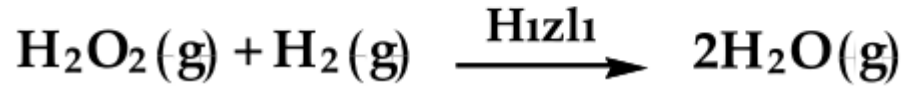


şeklindedir.

## KİMYASAL REAKSİYONLARDA HIZ

İki adımda yürüdüğü bilinen bu reaksiyona ilişkin hız denklemini, reaksiyona bakarak yazmak **mümkün değildir**.

Bu reaksiyonun, deneysel olarak belirlenen iki adımı yani mekanizması:



olduğu belirlenmiştir.

Bu iki basit reaksiyondan **birincisi yavaş**, **ikincisi hızlı** yürüyen bir reaksiyondur ve **bu durumda reaksiyonun hızını belirleyen basit reaksiyon birinci basamaktır**.

O halde reaksiyon hızı birinci reaksiyondaki derişimler ile orantılı olacaktır.

## KİMYASAL REAKSİYONLARDA HIZ



O halde  $r \propto [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$

ve

$$r = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]^1$$

şeklindedir. Reaksiyonun genel derecesi (mertebesi) **3**'dür.  
Reaksiyon, NO'ya göre **2.** ve H<sub>2</sub>'ye göre **1.** derecedendir.

Reaksiyonun stokiyometrik katsayıları ile reaksiyon hız denklemindeki üslerin aynı olmadığı görülmektedir. Demek ki; toplam (global) reaksiyon denklemine bakarak reaksiyon hız denklemini yazılamaz. Bir toplam reaksiyonun yürüyüşünü kum saatinin işleyişine benzeterek açıklayabiliriz. Kum saatindeki akış hızını, saatteki boğaz belirler. Kum tanecikleri için boğazdan önce veya sonra akışa bir engel yoktur. Tek engel birim zamanda sınırlı sayıda kum taneciğinin geçebildiği boğazdır. Kimyasal reaksiyonlar sırasında da yavaş yürüyerek, reaksiyon hızını belirleyen basit reaksiyonlar vardır.

Çok adımlı bir kimyasal reaksiyonun mekanizmasında bulunan, yavaş yürüyen elementer reaksiyon adımı (basamağı),

"**hız belirleyen adım (basamak)**" veya

"**hız belirleyen reaksiyon**" olarak adlandırılır.

Dolayısıyla reaksiyon hız denklemlerinde, yukarıdaki reaksiyonda olduğu gibi hız belirleyen basamaktaki bileşenler yer alırlar.

### Çözümlü Soru 2



Yukarıda verilen **basit reaksiyon** için reaksiyon hız denklemini yazınız

**Cevap**

$$r = k [\text{CH}_4] [\text{Cl}_2]$$

## Çözümlü Soru 3

Aşağıdaki reaksiyon ve hız denklemi için, verilen yargılardan hangisi doğrudur?



$$r = k [\text{NO}_2] [\text{F}_2]$$

- Reaksiyonun genel derecesi **3**'dür.
- Reaksiyon yazıldığı şekilde yürüyen **basit** bir reaksiyondur.
- Reaksiyon birden çok adımda yürüyen bir **toplam** reaksiyondur.
- Reaksiyonun **NO<sub>2</sub>**'ye göre derecesi **2**'dir.

### Cevap

"Reaksiyon birden çok adımda yürüyen bir toplam reaksiyondur" yargısı doğrudur. Çünkü reaksiyonun genel derecesi **2**, NO<sub>2</sub>'ye göre derecesi **1**'dir. Eğer reaksiyon **basit** bir reaksiyon olmuş olsaydı reaksiyon hız denkleminde **NO<sub>2</sub>** derişimiyle ilgili terim **[NO<sub>2</sub>]<sup>2</sup>** şeklinde yer alırdı.

## 6. Birinci, İkinci ve Sıfırıncı Dereceden Reaksiyon Hız Denklemleri

Bu bölümde yanma reaksiyonlarında karşılaşılan birinci, ikinci ve sıfırıncı dereceden reaksiyonlara ilişkin hız denklemleri verilecektir.

### 6.1 Birinci Dereceden Reaksiyon Hız Denklemi ve Yarılanma Ömrü

Birinci dereceden bir reaksiyonun hızı sadece bir reaktantın (veya ürünün) derişimine bağıdır.

Bu durumda reaksiyon hızı için,

$$r = k [A]$$

Birinci dereceden reaksiyonlar için reaksiyon hız sabiti birimi

1/saniye

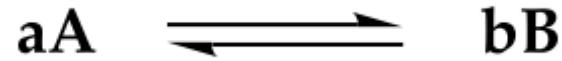
1/dakika

1/yıl

şeklindedir.

## KİMYASAL REAKSİYONLARDA HIZ

Örneğin



Reaksiyonu için:

$$r = -\frac{d[A]}{dt} \quad \text{olur.}$$

Buradan

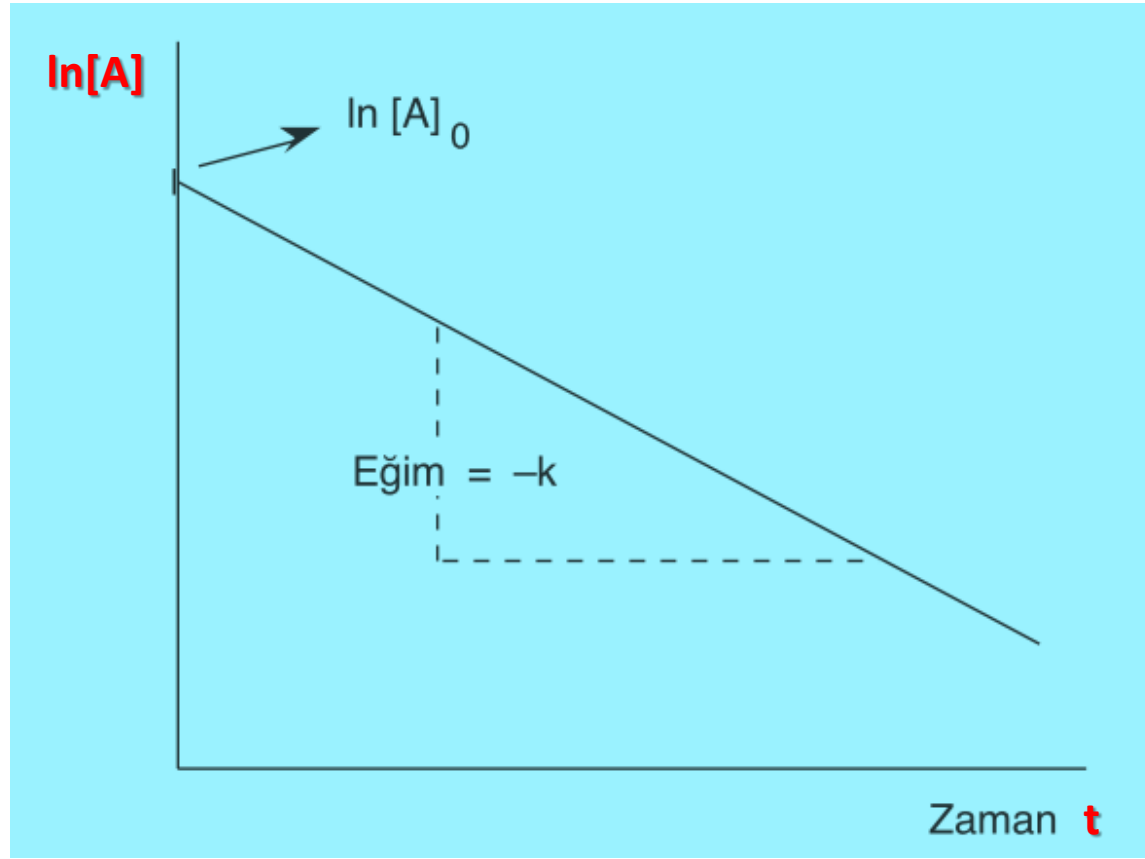
$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Reaksiyonun başladığı  $t = 0$  (başlangıç) anından belli bir  $t$  anına kadar integrali alınırsa,

$$\ln [A] = -kt + \ln [A]_0$$



# KİMYASAL REAKSİYONLARDA HIZ



**Birinci dereceden bir reaksiyon  $\ln[A]$ 'nın zamanla ( $t$ ) değişimi.**

## Yarılanma Ömrü

Birinci dereceden reaksiyonlar için önemli bir özellik ise yarılanma ömrü'dür.

Yarılanma ömrü ( $t_{1/2}$ ) bir reaktantın o andaki derişiminin yarıya düşmesi için geçmesi gereken süre olarak tanımlanır.

Birinci dereceden bir reaksiyon için bileşenin yarılanma ömrüne ilişkin bağıntı için yukarıdaki eşitlikte  $[A]$  yerine  $[A]_0/2$  konularak bulunabilir. Sonuç olarak bu ifade

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k}$$

şeklindedir.

Bağıntıda bileşene ilişkin herhangi bir terim bulunmamaktadır. Bu nedenle bozunma kinetikleri, birinci dereceden reaksiyon hız denkleminde uyan radyoaktif maddelerin, başlangıç derişimleri bilinmemesine rağmen; şu andaki miktarları belirlenerek eski eserlerin, kayaların yaş tayinleri yapılabilenekte veya elde mevcut radyoaktif bir maddenin ne kadar süre sonra miktarının belli bir değerin altına düşeceği hesaplanabilmektedir.

**Çözümlü Soru 4**

Birinci dereceden bir reaksiyonda, reaksiyon başladıktan 460 s sonra reaktantın %10'unun geriye kaldığı görülmüştür. Bu reaksiyonun deney sıcaklığındaki reaksiyon hız sabitini bulunuz.

**Cevap**

$$\ln [A] = - kt + \ln [A]_0$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = - kt$$

$$\ln 0,1 = - (k) (460 \text{ s})$$

$$k = 0,0050 \text{ s}^{-1} = 5,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

## 6.2. İkinci Dereceden Reaksiyon Hız Denklemi

İkinci dereceden bir reaksiyonun hızı, bir bileşenin veya iki bileşenin derişimlerine bağılı olabilir.

O halde ikinci dereceden bir reaksiyonun hız denklemi,

$$r = k [A]^2 \quad \text{veya} \quad r = k [A] [B]$$

şeklindedir. Kinetiği ikinci dereceden reaksiyon hız denkleminin uyan bir reaksiyonun reaksiyon hız sabitinin birimi 1/(derişim x zaman) yani

**litre/(mol·s), lt/(mol·dak)** şeklindedir.



basit reaksiyonu için reaksiyon hız denklemi

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

Başlangıçtan belli bir **t** anına kadar bu eşitliğin integrali alındığında:

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

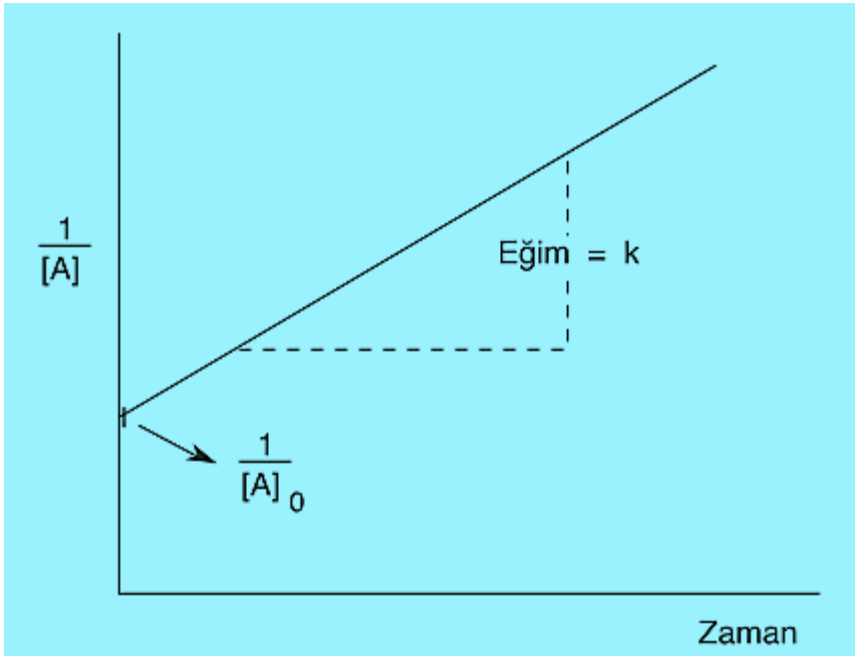
elde edilir.

# KİMYASAL REAKSİYONLARDA HIZ

Bu ifade eğimi k olan bir doğru denklemdir. Deneysel olarak ikinci dereceden bir reaksiyonun, reaktantının derişimi belli sürelerde ölçülürse ve elde edilen veri t'ye karşı 1/[A] olarak grafiğe geçirilirse Şekil 8.4'deki gibi bir doğru grafiği elde edilir. Bu grafiğin eğiminden reaksiyon hız sabiti (k) hesaplanabilir. Ayrıca grafikten belli bir t anındaki 1/[A] okunarak bileşenin o andaki derişimi bulunabilir.

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

İkinci dereceden bir reaksiyon için t'ye karşı 1/[A] grafiği



**Çözümlü Soru 5**

İkinci dereceden bir reaksiyon için hız sabiti  $0,186 \text{ lt mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyonda reaktant derişiminin  $0,0671 \text{ M}$ 'dan  $0,0125 \text{ M}$ 'a düşmesi için başlangıçtan itibaren ne kadar süre geçer.

**Cevap**

$$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{1}{0,0125 \text{ mol lt}^{-1}} = 0,186 \text{ lt mol}^{-1} \text{ s}^{-1} t + \frac{1}{0,0671 \text{ mol lt}^{-1}}$$

$$t = 350 \text{ s}$$

## 6.3. Sıfırıncı Dereceden Reaksiyon Hız Denklemi

Sıfırıncı dereceden bir reaksiyonun hızı reaktant derişiminden bağımsızdır. Bu nedenle reaksiyon hızı zamanla değişmez sabit kalır.

$$r = k$$

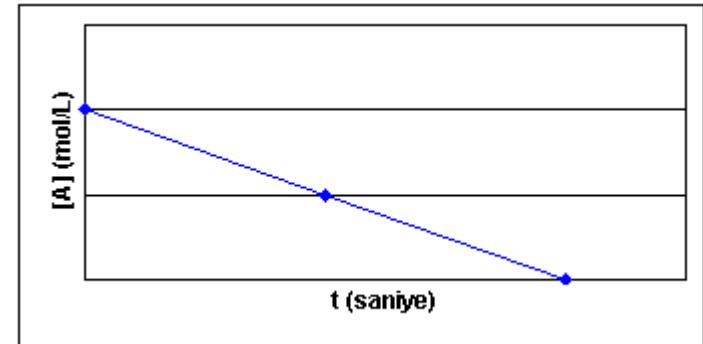
Sıfırıncı dereceden bir reaksiyon için hız denklemi

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \quad \text{olur.}$$

Başlangıçtan belli bir  $t$  anına kadar hız denkleminin integrali alındığında

$$[A] = -kt + [A]_0$$

elde edilir.



## 7. Reaksiyon Hızını Etkileyen Faktörler

### 7.1. Sıcaklık

Daha önce belirttiğimiz gibi bir reaksiyonun daha yüksek sıcaklıkta yürütülmesi ortamdaki yüksek enerjili moleküllerin sayısını veya kesrini arttıracığından sonuçta reaksiyon hızı artar.

Reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki Arrhenius\* tarafından bulunmuş ve bu ilişkiyi veren denklem "Arrhenius denklemi" olarak bilinir. Arrhenius denklemi aşağıdaki ifade ile



## 7. Reaksiyon Hızını Etkileyen Faktörler

### 7.1. Sıcaklık

Bir reaksiyonun daha yüksek sıcaklıkta yürütülmesi, ortamdaki yüksek enerjili moleküllerin sayısını veya oranını arttıracığından sonuçta reaksiyon hızı artar.

Reaksiyon hız sabiti ile sıcaklık arasındaki ilişki **Arrhenius** tarafından bulunmuş olup bu ilişkiyi veren denkleme adı verilmiştir.

Arrhenius denklemi:

$$k = A e^{-E_e/RT}$$

Burada, **A** terimi pre-exponential faktör ya da frekans faktörü olarak adlandırılır.

**Arrhenius denklemi**nde iki tarafının logaritması alınırsa,

$$\ln k = -\frac{E_e}{RT} + \ln A$$

olur.

Bu denklem iki farklı sıcaklık değeri için yazılır ve denklemler birbirinden çıkartılırsa aşağıdaki denklem elde edilir:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_e}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Bu denklem kullanılarak, herhangi bir sıcaklıkta ( $T_1$ ) hız sabiti ( $k_1$ ) biliniyorsa;  $T_2$  gibi bir başka sıcaklıktaki hız sabiti ( $k_2$ ) hesaplanabilir.



**Svante August Arrhenius**  
(19 Şubat 1859 – 2 Ekim 1927)  
was a Swedish scientist, originally a physicist, but often referred to as a chemist, and one of the founders of the science of physical chemistry. He received the Nobel Prize for Chemistry in 1903. The Arrhenius equation, lunar crater Arrhenius and the Arrhenius Labs at Stockholm University are named after him.

Kinetik teori tarafından verilen reaksiyon hızı denklemine göre **A** tamamen sabit olmayıp sıcaklığın  $\frac{1}{2}$  üssü ile (karekökü ile) değişir.

$$k(T) = \underbrace{pN_{AV}\sigma_{AB}^2 \left[ \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right]^{1/2}}_{\mathbf{A}} \exp[-E_A/R_u T]$$

Arrhenius formundaki hız katsayıları için deneysel değerlerin tablolaştırılması yaygın olmakla birlikte, uygulamada sık sık aşağıda verilen üç parametrelili fonksiyonel form kullanılmaktadır:

$$k(T) = AT^b \exp(-E_A/R_u T),$$

Burada  $A$ ,  $b$  ve  $E_A$  üç ampirik parametredir.

Table 4.1 illustrates the three-parameter form showing the recommendations of Warnatz [4] for the H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> system.

**Table 4.1** Recommended rate coefficients for H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> reactions from Ref. [4]

Reaction	$A$ $((\text{cm}^3/\text{gmol})^{n-1}/\text{s})^a$	$b$	$E_A$ (kJ/gmol)	Temperature Range (K)
H + O <sub>2</sub> → OH + O	$1.2 \cdot 10^{17}$	-0.91	69.1	300-2,500
OH + O → O <sub>2</sub> + H	$1.8 \cdot 10^{13}$	0	0	300-2,500
O + H <sub>2</sub> → OH + H	$1.5 \cdot 10^7$	2.0	31.6	300-2,500
OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H	$1.5 \cdot 10^8$	1.6	13.8	300-2,500
H + H <sub>2</sub> O → OH + H <sub>2</sub>	$4.6 \cdot 10^8$	1.6	77.7	300-2,500
O + H <sub>2</sub> O → OH + OH	$1.5 \cdot 10^{10}$	1.14	72.2	300-2,500
H + H + M → H <sub>2</sub> + M				
M = Ar (low $P$ )	$6.4 \cdot 10^{17}$	-1.0	0	300-5,000
M = H <sub>2</sub> (low $P$ )	$0.7 \cdot 10^{16}$	-0.6	0	100-5,000
H <sub>2</sub> + M → H + H + M				
M = Ar (low $P$ )	$2.2 \cdot 10^{14}$	0	402	2,500-8,000
M = H <sub>2</sub> (low $P$ )	$8.8 \cdot 10^{14}$	0	402	2,500-8,000
H + OH + M → H <sub>2</sub> O + M				
M = H <sub>2</sub> O (low $P$ )	$1.4 \cdot 10^{23}$	-2.0	0	1,000-3,000
H <sub>2</sub> O + M → H + OH + M				
M = H <sub>2</sub> O (low $P$ )	$1.6 \cdot 10^{17}$	0	478	2,000-5,000
O + O + M → O <sub>2</sub> + M				
M = Ar (low $P$ )	$1.0 \cdot 10^{17}$	-1.0	0	300-5,000
O <sub>2</sub> + M → O + O + M				
M = Ar (low $P$ )	$1.2 \cdot 10^{14}$	0	451	2,000-10,000

<sup>a</sup> $n$  is the reaction order.

$$k(T) = pN_A v \sigma_{AB}^2 \left[ \frac{8\pi k_B T}{\mu} \right]^{1/2} \exp[-E_A/R_u T] = AT^b \exp[-E_A/R_u T],$$

## Örnek:

Etkinleşme enerjisi  $150 \text{ kJmol}^{-1}$  olan ve  $298 \text{ K}$ 'deki reaksiyon hız sabiti  $2,40 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  olarak bilinen bir reaksiyonun  $325 \text{ K}$ 'deki hız sabitini hesaplayınız. ( $R = 8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ ).

## Çözüm:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_e}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{2,40 \times 10^{-2}} = -\frac{150 \times 10^3}{8,314} \left( \frac{1}{325} - \frac{1}{298} \right)$$

$$\ln \frac{k_2}{2,40 \times 10^{-2}} = 5,0297$$

$$\frac{k_2}{2,40 \times 10^{-2}} = e^{5,0297}$$

$$k_2 = 2,40 \times 10^{-2} \cdot e^{5,0297}$$

$$k_2 = 3,669 \text{ s}^{-1}$$

## 7.2. Katalizör Kullanımı

Endüstriyel açıdan önemli olan bazı kimyasal reaksiyonların hızı ekonomik bir üretim için yeteri kadar yüksek olmayabilir. Bu nedenle bu tür reaksiyonlarda "katalizör" olarak adlandırılan maddeler kullanılarak, reaksiyonların (ortamda katalizör bulunmadığı duruma göre) çok daha kısa sürede dengeye ulaşması sağlanır.

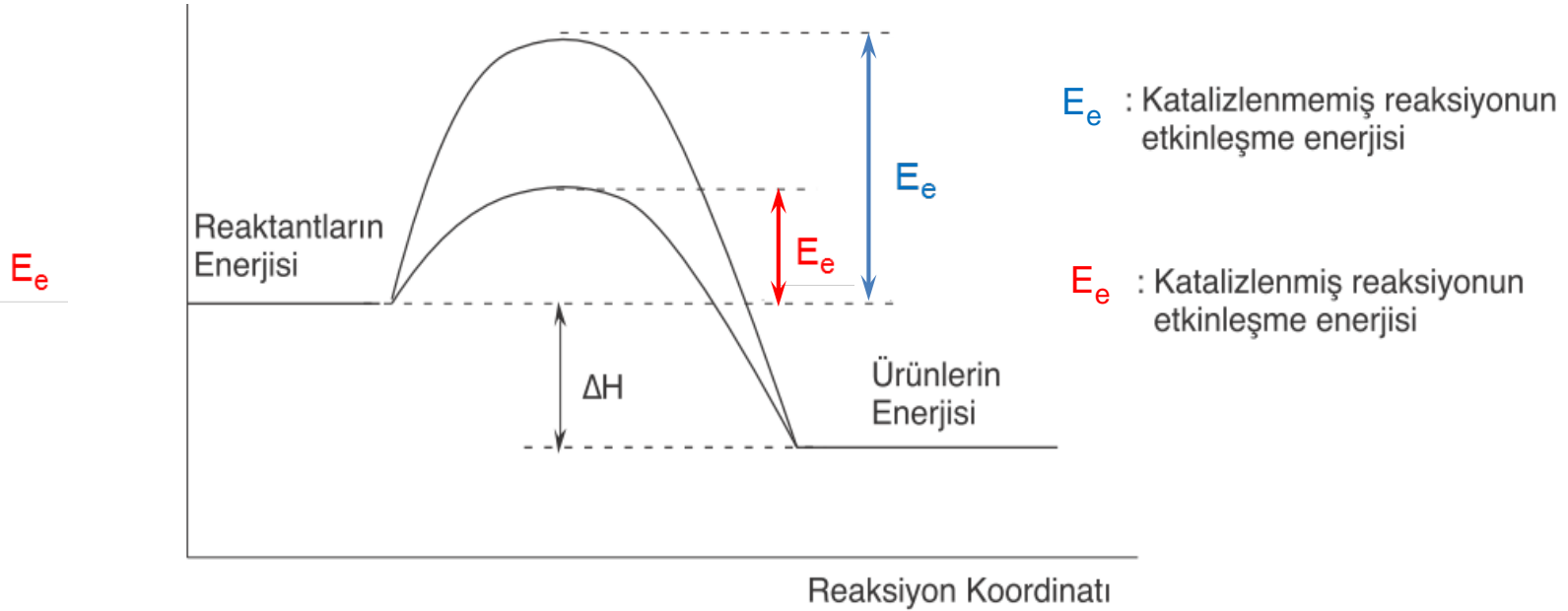
**Katalizörlerin görevleri ve özelliklerine ilişkin şu genellemeler yapılabilir:**

- Bir reaksiyonda katalizör kullanımı, reaksiyonun katalizlenmesidir.
- Katalizör, ortama reaktantlara göre çok az miktarda konulur ve reaksiyon sırasında tüketilmediğinden reaksiyon sonunda aynen açığa çıkar.
- Katalizör yürümeyen bir reaksiyonu yürür hale getiremez.

(Devamı var) >>>

## Katalizörlerin görevleri ve özelliklerine ilişkin şu genellemeler yapılabilir (Devam):

- Katalizör, reaksiyonun denge konumunu değiştirmez ve reaksiyonu sadece katalizlenmemiş reaksiyon için gerekli olan  $E_e$ 'den daha düşük bir  $E_e$ 'ne sahip bir yoldan yürütür (**Şekile** bakınız). Yani katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonlar farklı iki yoldan yürüyen reaksiyonlardır. Bu bir kişinin bir tepenin diğer tarafına en yüksek noktasından geçen bir yol yerine yamacından giden bir yolla gitmesi gibidir.



**Şekil:** Bir Reaksiyonun Katalizlenmiş ve Katalizlenmemiş Durumlarında Reaksiyon Koordinatına Göre Potansiyel Enerji Değişimi.

## **Katalizörlerin görevleri ve özelliklerine ilişkin şu genellemeler yapılabilir (Devam):**

- Katalizörler genel olarak her reaksiyon için özeldirler. Bir reaksiyon için reaksiyonu çok iyi katalizleyen bir katalizör, benzer reaktantları içeren bir başka reaksiyon için iyi bir katalizör olmayabilir.
- Katalizörler genelde homojen ve heterojen katalizörler olarak ikiye ayrılırlar. Homojen katalizörler, reaktant ve ürünler ile aynı fazdadır. Heterojen katalizörler ise, reaktant ve ürünlerden farklı fazda bulunurlar ve genellikle katıdırlar. Bu nedenle reaksiyon heterojen katalizörün yüzeyinde yürür ve reaksiyon sonunda katalizörlerin ortamdan ayrılmaları kolaydır. Heterojen katalizörler birim kütlelerindeki yüzeyi arttırmak için, mümkün olduğu kadar ufalanmış (öğütülmüş) halde ve genellikle endüstriyel ölçekli üretimlerde kullanılırlar.

## 7.3 Heterojen Reaksiyonlarda Temas (Kontak) Yüzeyi

Homojen kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyonlar aynı fazda bulunan reaktantlar arasında yürüdüğünden, reaktant molekülleri her an birbiriyle çarpışabilmektedir.

Ayrı fazlarda, özellikle **kati-sıvı** ve **kati-gaz** fazlarında reaktantları bulunan heterojen reaksiyonlarda ise, reaksiyon hızı bu reaktantların birbirleriyle olan etkileşme sayısına veya sıklığına bağlıdır ve bu sayı etkileşmenin gerçekleştiği temas (kontakt) yüzeyi ile doğru orantılı olarak değişmektedir.

Sıvı yakıtlarda reaksiyon yüzeyini artırmak için sıvı küçük damlacıklar haline getirilerek (sprey halinde) alev bölgesine püskürtülür.

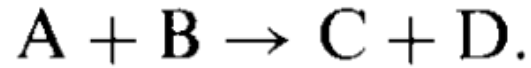
Katı yakıtlar ise toz haline getirilerek (pülverize halde) yakılır.

Sprey ve pülverize hale getirilen yakıtın oksijenle temas yüzeyi binlerce kat büyümüş olur ve daha kolay tepkimeye girer.



# Çok Basamaklı Reaksiyonlar için Reaksiyon Hızı ve Net Üretim Hızı

Yanma ile ilgili **temel reaksiyonlar**ın çoğu bimolekülerdir. İki molekül çarpışır ve farklı iki molekül oluşturacak şekilde tepkime verir:



Reaksiyonun ilerleme hızı, reaksiyona giren iki türün konsantrasyonları ile doğru orantılıdır. Örneğin,

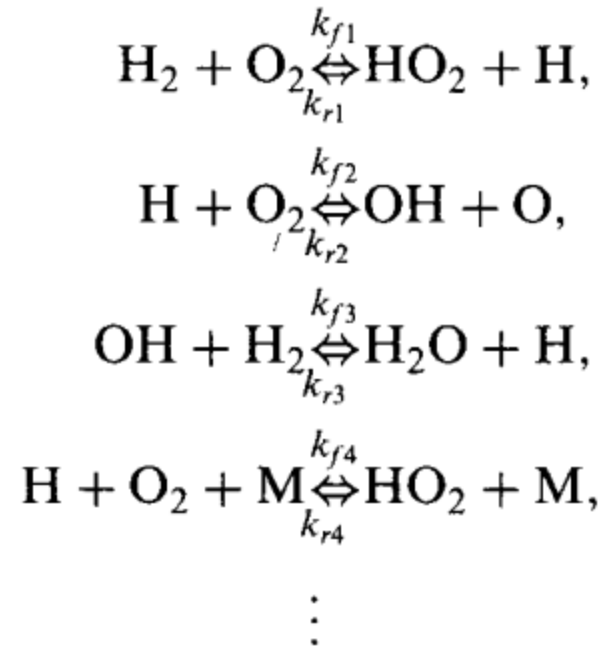
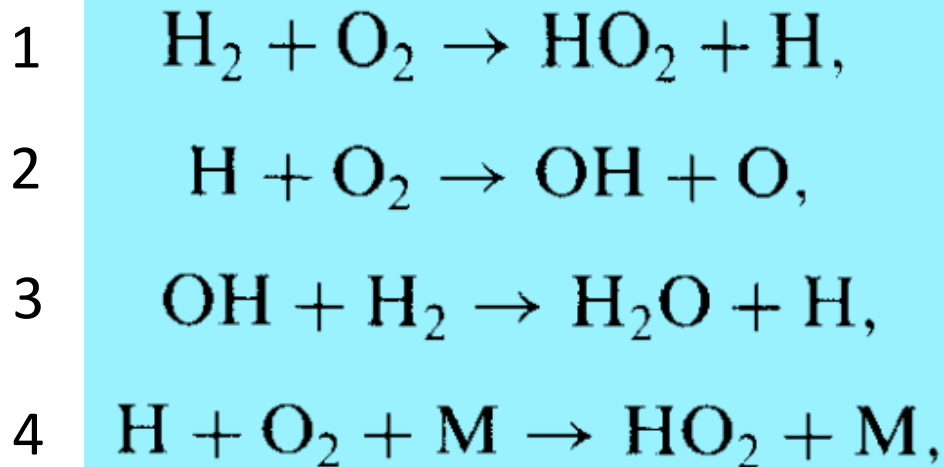
$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{bimolec}}[A][B].$$

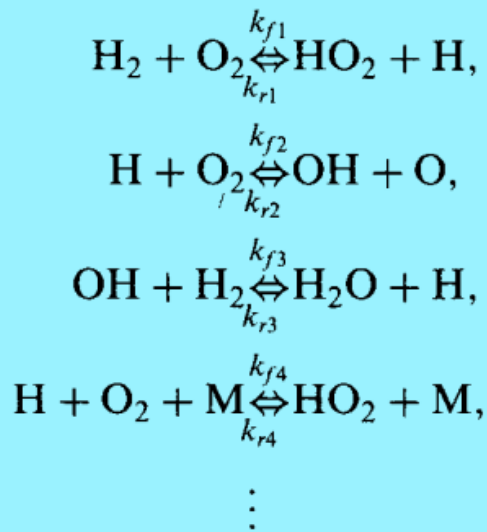
Bütün bimoleküler reaksiyonlar, reaksiyona giren türlerin her birine göre birinci dereceden olurken, toplamda ise ikinci dereceden olurlar.

## Toplam (Global) Reaksiyon:



## Reaksiyon Mekanizması:





$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{O}_2]}{dt} &= k_{r1}[\text{HO}_2][\text{H}] + k_{r2}[\text{OH}][\text{O}] \\
&\quad + k_{r4}[\text{HO}_2][\text{M}] + \dots \\
&\quad - k_{f1}[\text{H}_2][\text{O}_2] - k_{f2}[\text{H}][\text{O}_2] \\
&\quad - k_{f4}[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] - \dots
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_{f1}[\text{H}_2][\text{O}_2] + k_{r2}[\text{OH}][\text{O}] \\
&\quad + k_{f3}[\text{OH}][\text{H}_2] + k_{r4}[\text{HO}_2][\text{M}] + \dots \\
&\quad - k_{r1}[\text{HO}_2][\text{H}] - k_{f2}[\text{H}][\text{O}_2] \\
&\quad - k_{r3}[\text{H}_2\text{O}][\text{H}] - k_{f4}[\text{H}][\text{O}_2][\text{M}] - \dots
\end{aligned}$$

Birinci dereceden adi diferansiyel denklem sistemi şeklindeki benzer ifadeler, reaksiyon mekanizmasındaki her tür için yazılabilir ve bu denklemler; verilen bir başlangıç koşulundan itibaren, zamana göre kimyasal sistemin gelişimini tanımlarlar.

$$\frac{d[X_i](t)}{dt} = f_i([X_1](t), [X_2](t), \dots, [X_n](t))$$

$$[X_i](0) = [X_i]_0.$$

$$\frac{d[X_i](t)}{dt} = f_i([X_1](t), [X_2](t), \dots, [X_n](t))$$

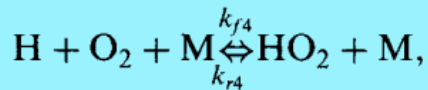
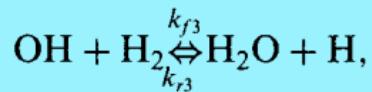
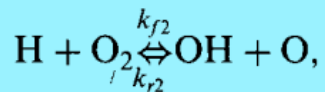
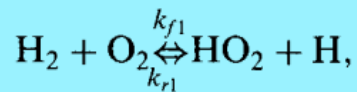
$$[X_i](0) = [X_i]_0.$$

Belirli bir yanma işleminde bu denklem takımı, kütlenin, momentum ya da enerjinin korunumu ve hal denklemlerinin çözümü için gerektiğinde sayısal olarak çözülmelidir. Bunun için özel paket programlar kullanmak gereklidir. Ancak buradaki denklemlerin, diğerleri çok yavaş değişirken bir ya da daha çok değişkenin çok hızlı değiştiği stiff denklemler içerdiği unutulmamalıdır.

## Kompakt Gösterim:

$$\sum_{j=1}^N v'_{ji} X_j \Leftrightarrow \sum_{j=1}^N v''_{ji} X_j \text{ for } i = 1, 2, \dots, L,$$

$v'_{ji}$  and  $v''_{ji}$  are the stoichiometric coefficients



⋮

$j$	Species	$i$	Reaction
1	O <sub>2</sub>	1	R.1
2	H <sub>2</sub>	2	R.2
3	H <sub>2</sub> O	3	R.3
4	HO <sub>2</sub>	4	R.4
5	O		
6	H		
7	OH		
8	M		

$$v'_{ji} = \begin{matrix} & \text{O}_2 & \text{H}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{HO}_2 & \text{O} & \text{H} & \text{OH} & \text{M} \\ \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

$$v''_{ji} = \begin{matrix} & \text{O}_2 & \text{H}_2 & \text{H}_2\text{O} & \text{HO}_2 & \text{O} & \text{H} & \text{OH} & \text{M} \\ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{matrix}$$

**Bileşen üretim terimi:**  $\dot{\omega}_j \equiv d[X_j]/dt$

$$\dot{\omega}_j = \sum_{i=1}^L \nu_{ji} q_i \quad \text{for } j = 1, 2, \dots, N,$$

$$\nu_{ji} = (\nu_{ji}'' - \nu_{ji}')$$

$$q_i = k_{fi} \prod_{j=1}^N [X_j]^{\nu_{ji}'} - k_{ri} \prod_{j=1}^N [X_j]^{\nu_{ji}''}$$

**R1 için**  $q_i$

$$\begin{aligned} q_i &= k_{f1} [\text{O}_2]^1 [\text{H}_2]^1 [\text{H}_2\text{O}]^0 [\text{HO}_2]^0 [\text{O}]^0 [\text{H}]^0 [\text{OH}]^0 [\text{M}]^0 \\ &\quad - k_{r1} [\text{O}_2]^0 [\text{H}_2]^0 [\text{H}_2\text{O}]^0 [\text{HO}_2]^1 [\text{O}]^0 [\text{H}]^1 [\text{OH}]^0 [\text{M}]^0 \\ &= k_{f1} [\text{O}_2][\text{H}_2] - k_{r1} [\text{HO}_2][\text{H}]. \end{aligned}$$

**Çözüm için CHEMKIN, ANSYS, SRM, CREK, ...**

**12. Uluslararası Yanma Sempozyumu**

**ICS 2012**

24-26 Mayıs 2012  
Kocaeli / TÜRKİYE



**12th International Combustion Symposium**

**ICS 2012**

May 24-26, 2012  
Kocaeli / TURKEY



# **SHVAB-ZEL'DOVICH FORMÜLASYONU KULLANILARAK METAN YANMASININ DÜZ ALEVDE İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF METHANE COMBUSTION IN FLAT FLAME USING  
SHVAB-ZEL'DOVICH FORMULATION**

**Mustafa EYRİBOYUN**

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi  
(Bülent Ecevit Üniversitesi)

**Hasan A. HEPERKAN**

Yıldız Teknik Üniversitesi



Tablo 2. Metan yanması için seçilen tepkime mekanizması ve hız verileri (43 Reaksiyon, 24 bileşen).

İleri reaksiyon hızı:  $k_f = AT^n \exp(T_a/T)$ , Birimler: J, mol, cm<sup>3</sup>, saniye, K

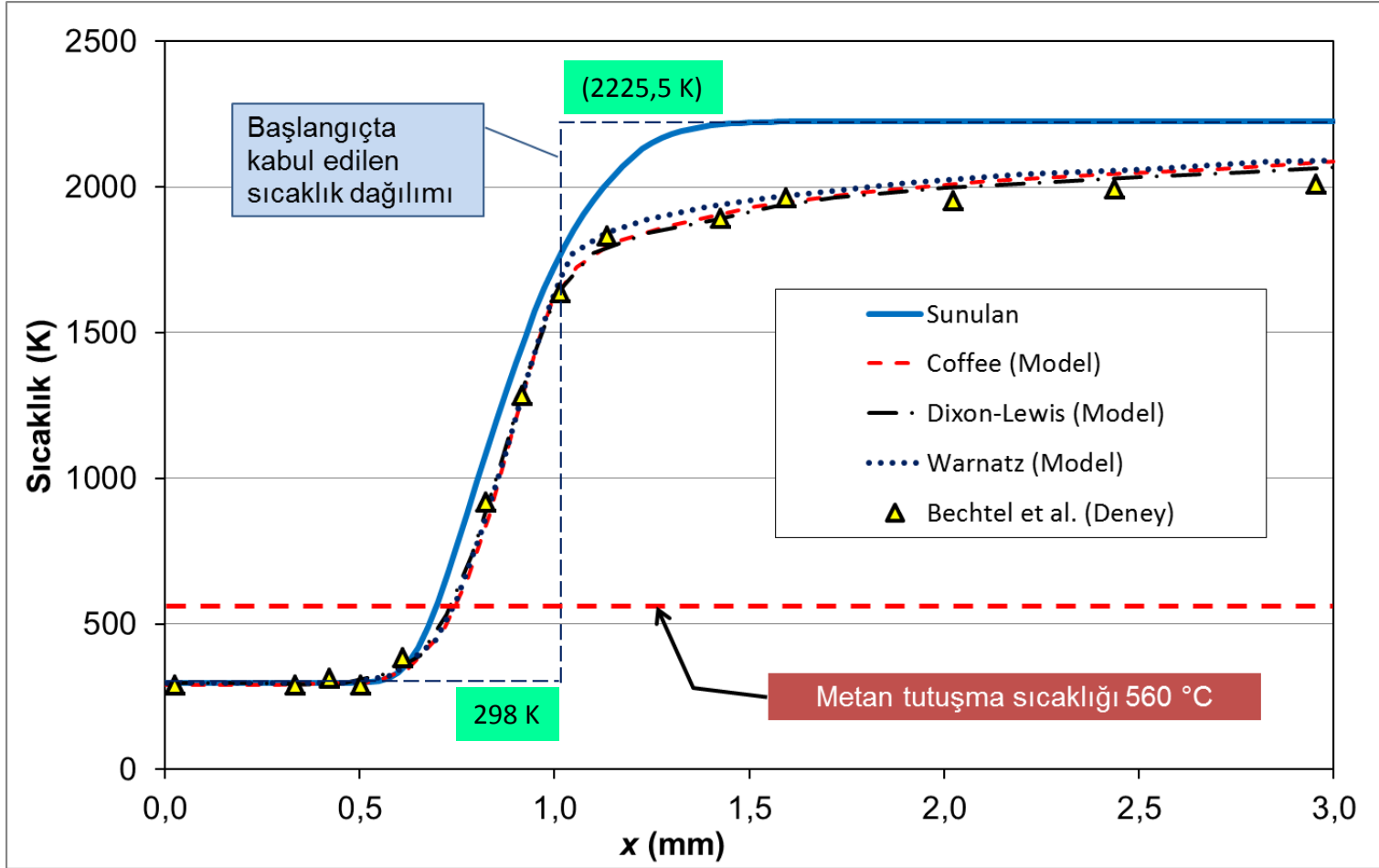
TEPKİMELER					LogA	n	T <sub>a</sub>	Kaynak*		
H	HO2	→	OH	OH	14,146	0,000	540,0	1		
H	HO2	→	O	H2O	13,000	0,000	540,0	1		
H	HO2	→	H2	O2	13,097	0,000	0,0	1		
OH	HO2	→	H2O	O2	12,875	0,000	0,0	1		
O	HO2	→	OH	O2	13,146	0,000	540,0	1		
O	HO2	→	OH	O2	12,097	0,000	0,0	1		
H	O	M	→	OH	M	16,792	-0,600	0,0	1	
OH	OH	→	O	H2O	12,760	0,000	390,0	1		
O	CO	M	→	CO2	M	15,732	0,000	2300,0	1	
CH4	O	→	CH3	OH	14,610	0,000	7040,0	1		
CH4	OH	→	CH3	H2O	6,190	2,130	1230,0	1		
CH2O	O	→	CHO	OH	13,260	0,000	1550,0	1		
CH2O	H	→	CHO	H2	14,520	0,000	5290,0	1		
CH2O	OH	→	CHO	H2O	12,880	0,000	72,0	1		
CHO	O2	→	CO	HO2	12,477	0,000	0,0	1		
CHO	OH	→	CO	H2O	12,699	0,000	0,0	1		
CHO	O	→	CO	OH	13,000	0,000	0,0	1		
CH2O	CH3	→	CHO	CH4	13,348	0,000	2590,0	1		
CH3	OH	→	CH2O	H2	12,600	0,000	0,0	1		
CH3	HO2	→	CH4	O2	12,009	0,000	200,0	1		
C2H6	O	→	C2H5	OH	13,400	0,000	3200,0	1		
C2H6	H	→	C2H5	H2	2,699	3,500	2620,0	1		
C2H6	OH	→	C2H5	H2O	13,822	0,000	675,0	1		
C2H5	H	→	CH3	CH3	13,572	0,000	0,0	1		
C2H5	O2	→	C2H4	HO2	12,185	0,000	2446,0	1		
C2H4	O	→	CH2	CH2O	13,403	0,000	2516,0	1		
C2H4	OH	→	CH2O	CH3	13,699	0,000	3020,0	1		
C2H4	O	→	C2H3	OH	13,403	0,000	2516,0	1		
C2H4	O2	→	C2H3	HO2	15,130	0,000	27680,0	1		
C2H4	H	→	C2H3	H2	15,301	0,000	10000,0	1		
C2H4	OH	→	C2H3	H2O	14,643	0,000	3720,0	1		
C2H3	M	→	C2H2	H	M	16,479	0,000	20380,0	1	
C2H3	O2	→	C2H2	HO2	13,196	0,000	5030,0	1		
C2H3	H	→	C2H2	H2	13,877	0,000	0,0	1		
C2H3	OH	→	C2H2	H2O	13,000	0,000	0,0	1		
C2H2	OH	→	CH3	CO	13,739	0,000	6890,0	1		
CH3	H	→	CH2	H2	11,301	0,700	-1500,0	1		
OH	N	→	H	NO	8,778	0,500	4028,0	2		
H	N2O	→	OH	N2	10,903	0,000	7553,0	2		
N	NO	→	N2	O	10,1760	0,000	0,0	2		
N	O2	→	NO	O	6,778	1,000	3172,0	2		
N2O	O	→	NO	NO	11,000	0,000	15000,0	2		
N2O		M	→	N2	O	M	11,000	0,000	25176,0	2

\*:

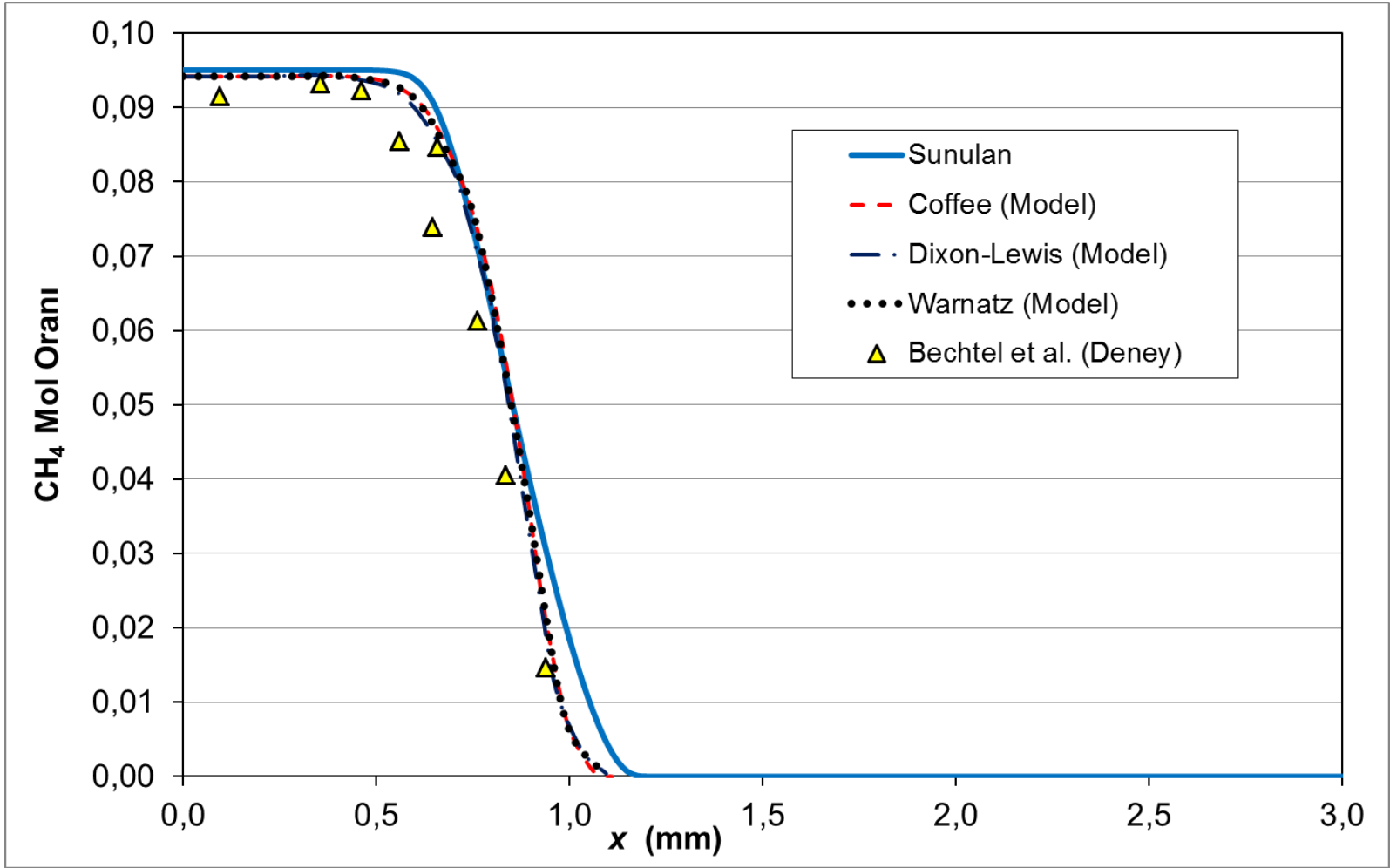
(1) : Coffee (1984)

(2) : Pratt and Wormeck (1976)

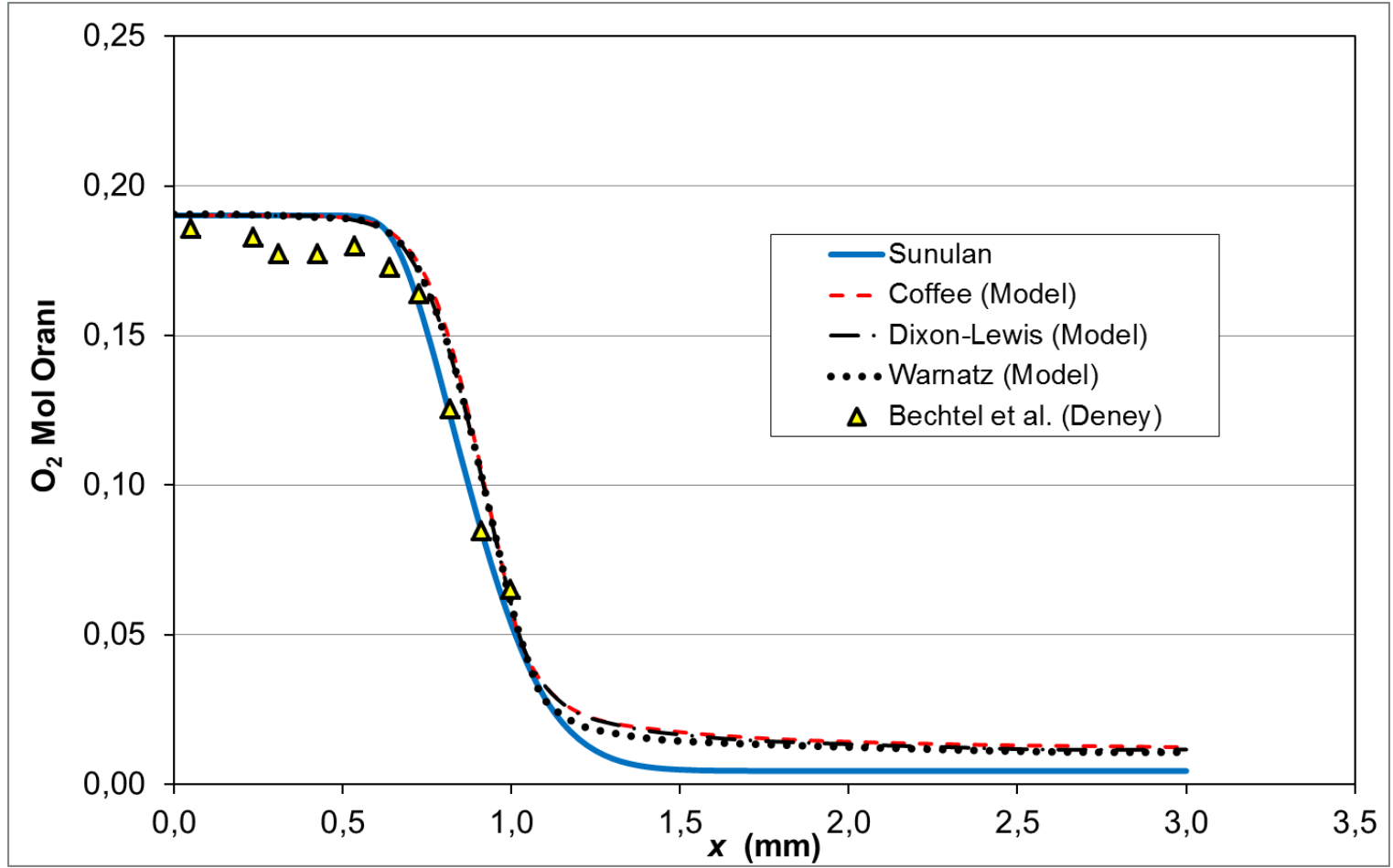




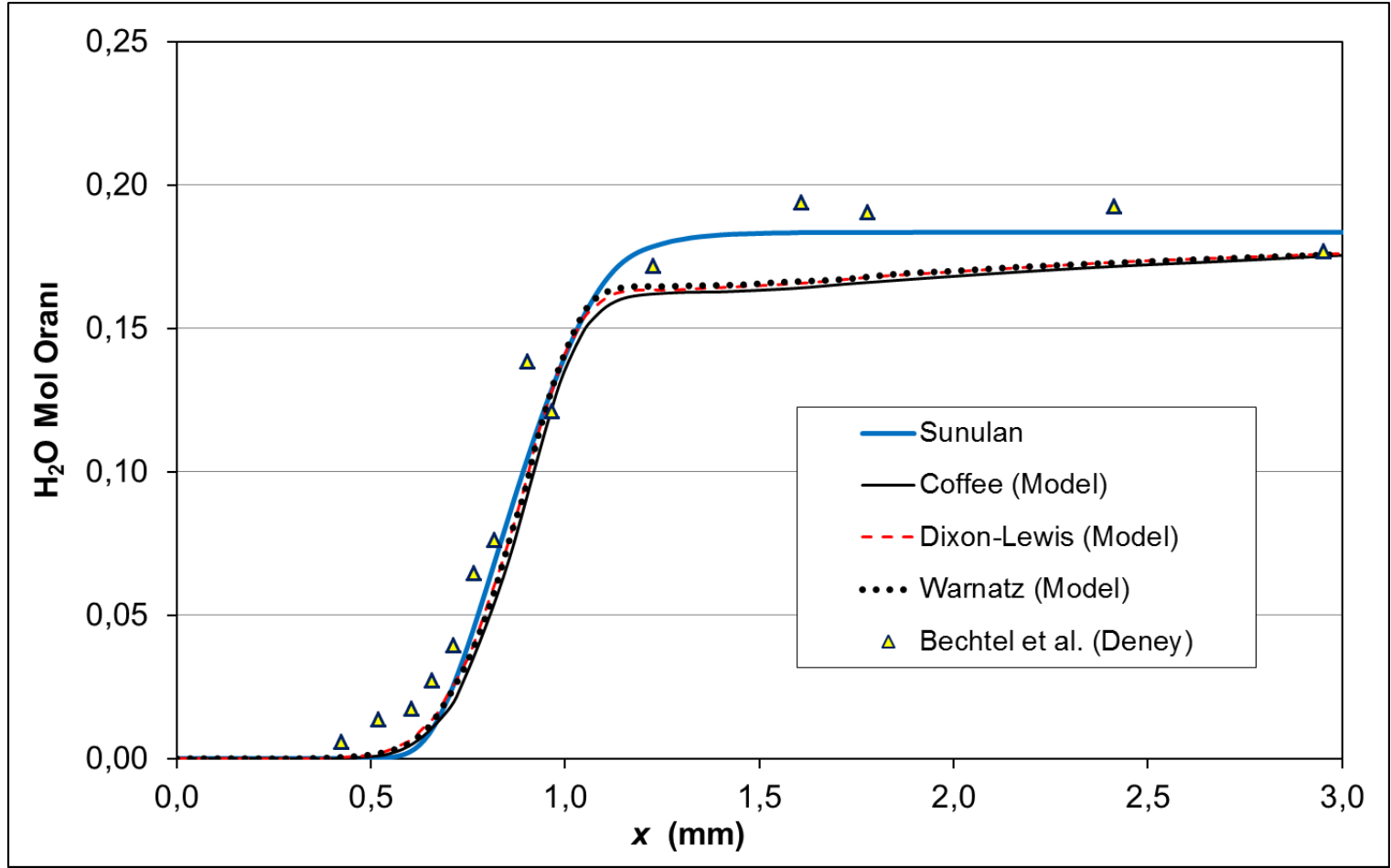
Şekil 2. Alev boyunca sıcaklık değişimi.



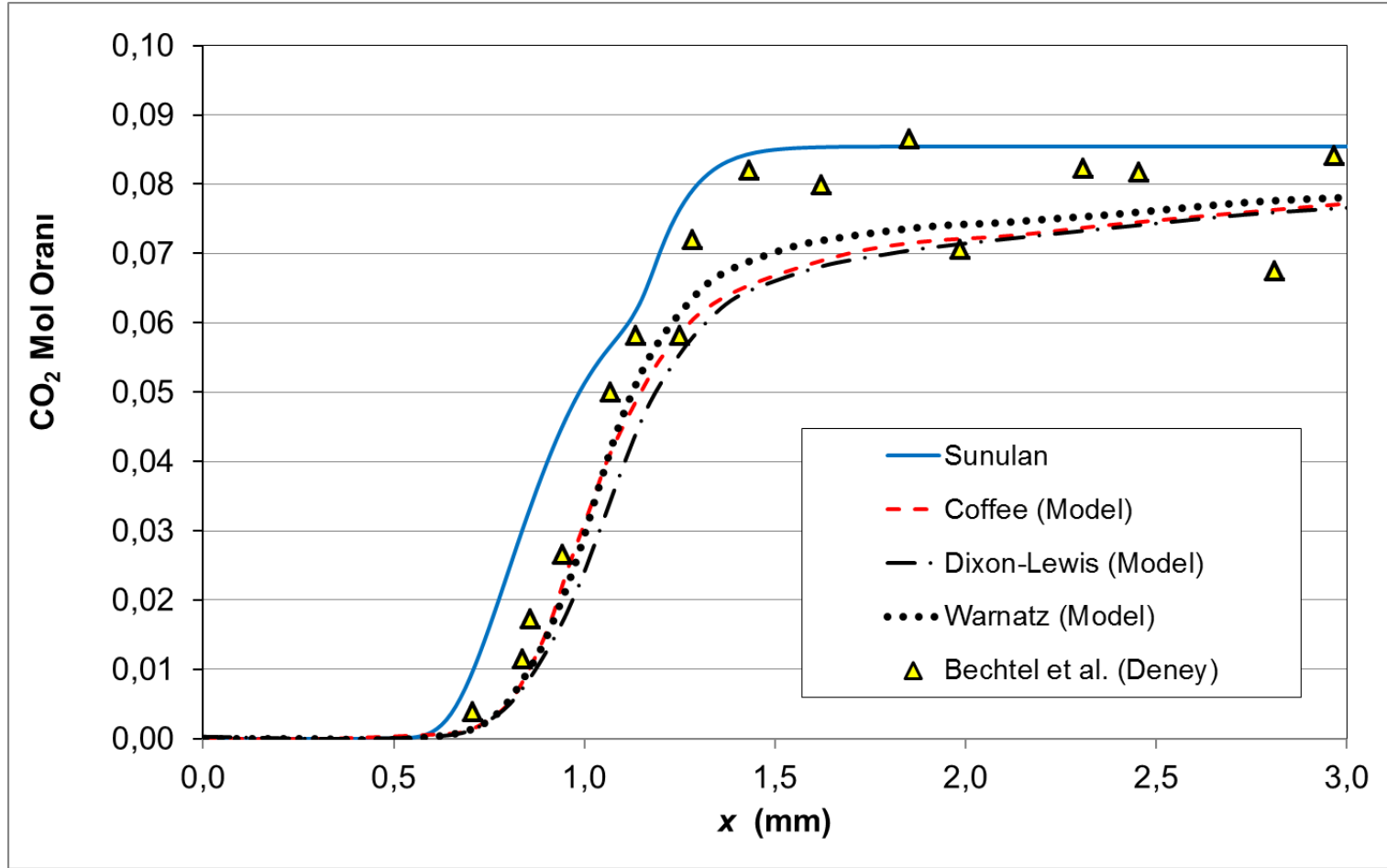
Şekil 3. CH<sub>4</sub> mol oranının alev boyunca değişimi.



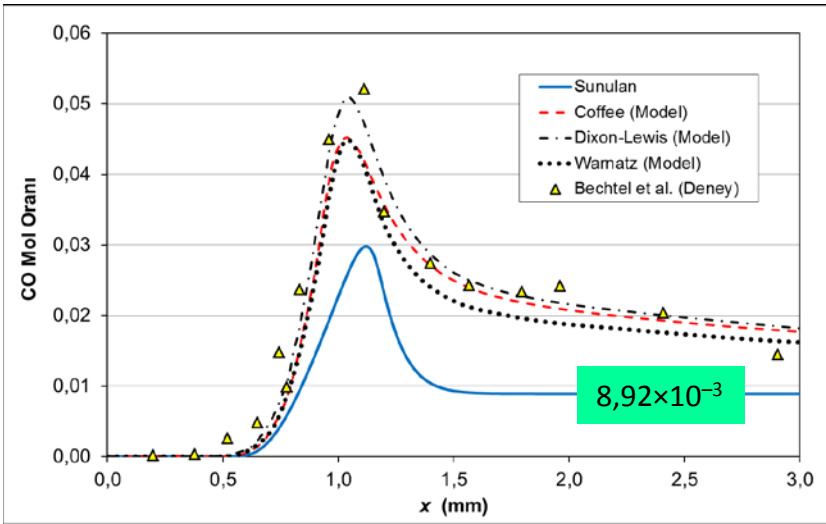
Şekil 4. O<sub>2</sub> mol oranının alev boyunca değişimi.



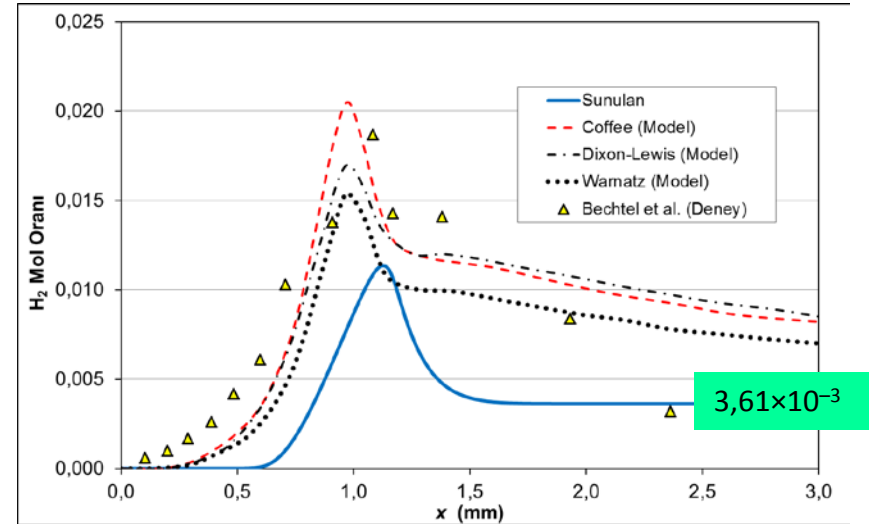
Şekil 5. H<sub>2</sub>O mol oranının alev boyunca değişimi.



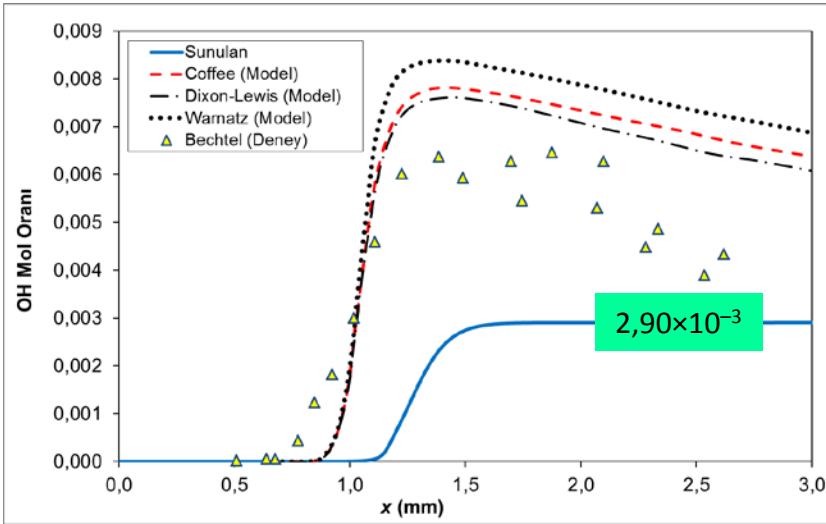
Şekil 6. CO<sub>2</sub> mol oranının alev boyunca değişimi.



Şekil 7. CO mol oranının alev boyunca değişimi.



Şekil 8. H<sub>2</sub> mol oranının alev boyunca değişimi.



Şekil 9. OH Mol oranının alev boyunca değişimi.



TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
MÜHENDİSLİK MİMARLIK FAKÜLTESİ  
VE  
TÜRK ISI BİLİMİ VE TEKNİĞİ DERNEĞİ



ULIBTK'97

Uluslararası Katılımla

11. ULUSAL ISI BİLİMİ VE TEKNİĞİ  
KONGRESİ

17 - 19 Eylül 1997

Cilt 1

Editörler :  
Ahmet CAN  
Ö. Ercan ATAER

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ  
Mühendislik Mimarlık Fakültesi  
22030 EDİRNE

ULIBTK' 97 11. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi  
17 - 19 Eylül 1997 EDİRNE

3D.6

ÖN KARIŞIMLI, DÜZLEMSEL BİR ALEVDE PROPAN ( $C_3H_8$ ) YANMASININ  
İNCELENMESİ

Mustafa EYRİBOYUN<sup>1</sup>  
Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Hasan A. HEPERKAN<sup>2</sup>  
Yıldız Teknik Üniversitesi

ÖZET

Literatürde buhlan reaksiyon mekanizmaları kullanılarak, tek boyutlu, laminer, ön karışimli, düzlemsel bir alev boyunca, propan ( $C_3H_8$ ) yanması sırasında oluşan ara ürünlerin konsantrasyonlarındaki değişim incelenmiştir. Özellikle, is (kurum) oluşumuna öncülük eden ve ara ürünlerden biri olan asetilenin ( $C_2H_2$ ) oluşumu üzerinde stokiometrinin ve reaktant giriş sıcaklığının etkileri daha detaylı olarak ele alınmıştır. Bunun için, olayı tanımlayan diferansiyel formdaki korunum denklemleri, sonlu farklar yöntemiyle cebrik foksasyonlar haline getirilmiş ve sayısal olarak çözülmüştür. Herhangi bir çözüm noktası için kinetik koşullarda, bileşen konsantrasyonları, CREK adlı bir bilgisayar programı yardımıyla hesaplanmıştır. Taşınım büyüklüklerinin (transport coefficient) hesaplanması için Fortran-77 kodunda bir bilgisayar programı geliştirilmiştir. Bileşenlere ait termokimyasal özelliklerin hesaplanmasında, JANAF tablolarından elde edilen polinom uyum katsayıları kullanılmıştır.

*Anahtar Kelimeler* : Propan yanması, düzlemsel alev, reaksiyon mekanizması

*Key Words* : Propane combustion, flat flame, reaction mechanism

<sup>1</sup> Mühendislik Fakültesi, Makina Müh. Bölümü  
<sup>2</sup> Makina Fakültesi

67100 / ZONGULDAK  
80750 / Yıldız, YSTANBUL

Tablo 1\*

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – Hava alevinin modellemesinde kullanılan reaksiyon mekanizması ve ileri reaksiyon hız katsayıları.  $k=AT^n \exp(-E/RT)$

No.	Reaksiyon	log <sub>4</sub> (mol, cm, s)	n	E (kcal/mol)**
1	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + O <sub>2</sub> → CO + H <sub>2</sub>	11.6	0.0	16000. GLOBAL
2	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + M → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>3</sub> M	16.6	0.0	84.8
3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + HO <sub>2</sub>	13.0	0.0	52.0
4	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + O <sub>2</sub> → H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub>	12.5	0.0	52.0
5	CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + CH <sub>4</sub>	12.5	0.0	11.4
6	CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + CH <sub>4</sub>	11.9	0.0	8.6
7	H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub>	13.7	0.0	9.1
8	H + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	13.1	0.0	6.4
9	O + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + OH	13.6	0.0	11.1
10	O + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + OH	13.0	0.0	8.4
11	HO <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.8	0.0	10.5
12	HO <sub>2</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	11.3	0.0	10.5
13	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + M → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> M	13.6	0.0	33.2
14	H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + M → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub> M	12.0	0.0	34.5
15	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + M → C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + H M	13.8	0.0	38.0
16	H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + M → C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + H M	14.3	0.0	41.3
17	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + HO <sub>2</sub>	12.0	0.0	5.0
18	H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + HO <sub>2</sub>	12.0	0.0	5.0
19	CH <sub>3</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>4</sub>	12.4	0.0	5.4
20	H + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>3</sub>	12.6	0.0	0.0
21	H + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	13.7	0.0	5.0
22	OH + C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + CH <sub>2</sub> O	13.0	0.0	0.0
23	O + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + HCO	13.4	0.0	2.7
24	OH + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>2</sub> O	13.0	0.0	0.0
25	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + M → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H M	13.5	0.0	40.7
26	CH <sub>4</sub> + M → CH <sub>3</sub> + H M	17.1	0.0	88.4
27	H + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	14.8	0.0	15.1
28	O + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> + OH	14.6	0.0	14.0
29	OH + CH <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	13.5	0.0	6.0
30	CH <sub>3</sub> + O → CH <sub>2</sub> O + H	14.1	0.0	2.0
31	CH <sub>3</sub> + O <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + O	13.4	0.0	29.0
32	CH <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> → CH <sub>3</sub> O + OH	13.2	0.0	0.0
33	CH <sub>3</sub> + OH → CH <sub>2</sub> O + H <sub>2</sub>	12.6	0.0	0.0
34	CH <sub>3</sub> O + M → CH <sub>2</sub> O + H M	13.7	0.0	21.0
35	CH <sub>3</sub> O + O <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> O + HO <sub>2</sub>	12.0	0.0	6.0
36	CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub> M → C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + M	12.8	0.0	-1.0
37	CH <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + CH <sub>4</sub>	-0.3	4.0	8.3
38	H + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub>	7.5	2.0	6.9
39	O + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + OH	13.2	0.0	6.1
40	OH + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O	13.8	0.0	3.6
41	HO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12.0	0.0	14.0
42	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> + O <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + HO <sub>2</sub>	12.0	0.0	5.0
43	H + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> → CH <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	13.0	0.0	0.0

Tablo 1\* (Devam ediyor)

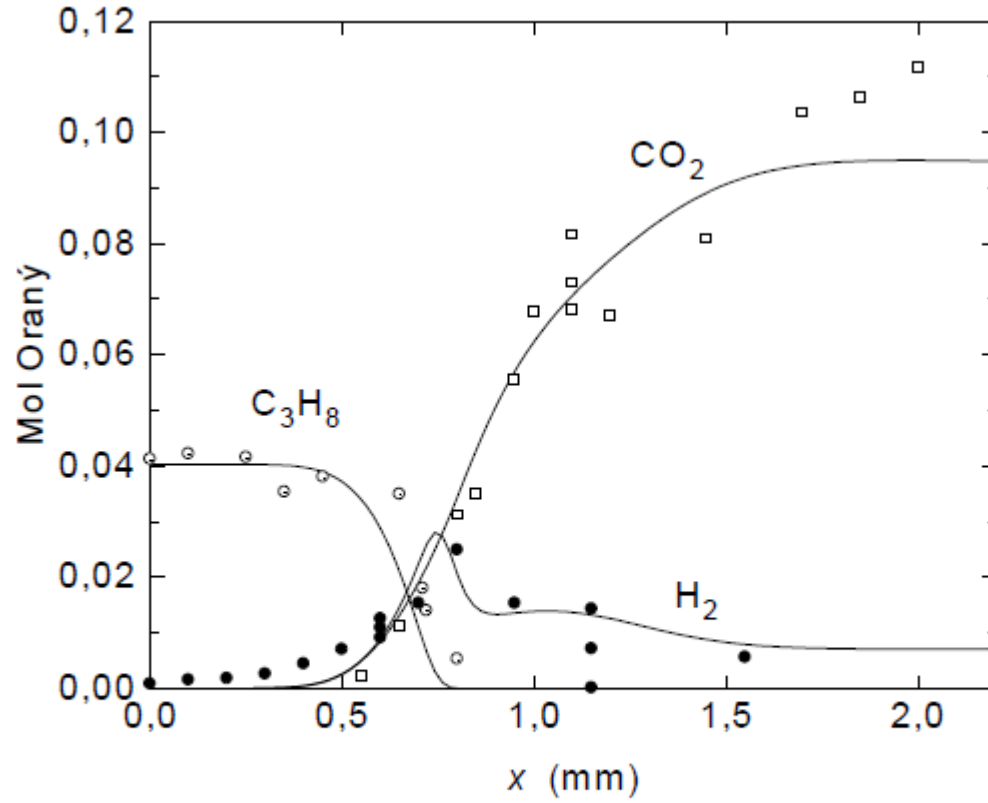
C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – Hava alevinin modellemesinde kullanılan reaksiyon mekanizması ve ileri reaksiyon hız katsayıları.  $k=AT^n \exp(-E/RT)$

No.	Reaksiyon	log <sub>4</sub> (mol, cm, s)	n	E (kcal/mol)**
44	H + C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> → H <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	13.7	0.0	0.0
45	H + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	14.0	0.0	8.5
46	O + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → CH <sub>3</sub> + HCO	13.4	0.0	2.7
47	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + M → C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> + H M	14.9	0.0	31.5
48	H + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub>	14.3	0.0	19.0
49	O + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → CH <sub>2</sub> + CO	13.7	0.0	3.7
50	OH + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> → C <sub>2</sub> H + H <sub>2</sub> O	12.8	0.0	7.0
51	C <sub>2</sub> H + O <sub>2</sub> → HCO + CO	13.0	0.0	7.0
52	CH <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → HCO + OH	14.0	0.0	3.7
53	H + CH <sub>2</sub> O → HCO + H <sub>2</sub>	14.5	0.0	10.5
54	O + CH <sub>2</sub> O → HCO + OH	13.3	0.0	3.1
55	OH + CH <sub>2</sub> O → HCO + H <sub>2</sub> O	12.9	0.0	0.2
56	HO <sub>2</sub> + CH <sub>2</sub> O → HCO + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	12.1	0.0	8.0
57	HCO + M → CO + H M	14.7	0.0	19.0
58	O + HCO → CO + OH	14.0	0.0	0.0
59	OH + CO → CO <sub>2</sub> + H	7.2	1.3	-0.7
60	HO <sub>2</sub> + CO → CO <sub>2</sub> + OH	14.2	0.0	23.6
61	CO + O M → CO <sub>2</sub> + M	15.4	0.0	4.4
62	H + O <sub>2</sub> → OH + O	17.1	-0.9	16.6
63	OH + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + H	7.5	1.8	3.0
64	O + H <sub>2</sub> → OH + H	14.3	0.0	13.8
65	H + H M → H <sub>2</sub> + M	17.8	-1.0	0.0
66	H + O <sub>2</sub> M → HO <sub>2</sub> + M	18.5	-1.0	0.0
67	H + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	13.4	0.0	0.7
68	H + HO <sub>2</sub> → OH + OH	14.7	0.0	1.8
69	O + HO <sub>2</sub> → OH + O <sub>2</sub>	13.7	0.0	1.0
70	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	12.3	0.0	0.0
71	HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H	11.5	0.0	18.7
72	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + M → OH + OH M	17.1	0.0	45.5
73	O + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + OH	13.3	0.0	5.9
74	OH + HCO → CO + H <sub>2</sub> O	14.0	0.0	0.0
75	H + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + OH	12.7	0.0	9.9
76	OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	13.0	0.0	1.9
77	OH + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> + H <sub>2</sub> O	4.7	2.7	0.1
78	OH + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> → H <sub>7</sub> C <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	3.7	2.8	-1.7
79	OH + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	13.7	0.0	1.0
80	OH + C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> → C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	14.0	0.0	3.5
81	HCO + O <sub>2</sub> → CO + HO <sub>2</sub>	12.5	0.0	7.0
82	OH + OH → H <sub>2</sub> O + O	13.7	0.0	7.0
83	H + OH M → H <sub>2</sub> O + M	22.3	-2.0	0.0
84	H + HCO → CO + H <sub>2</sub>	14.3	0.0	0.0

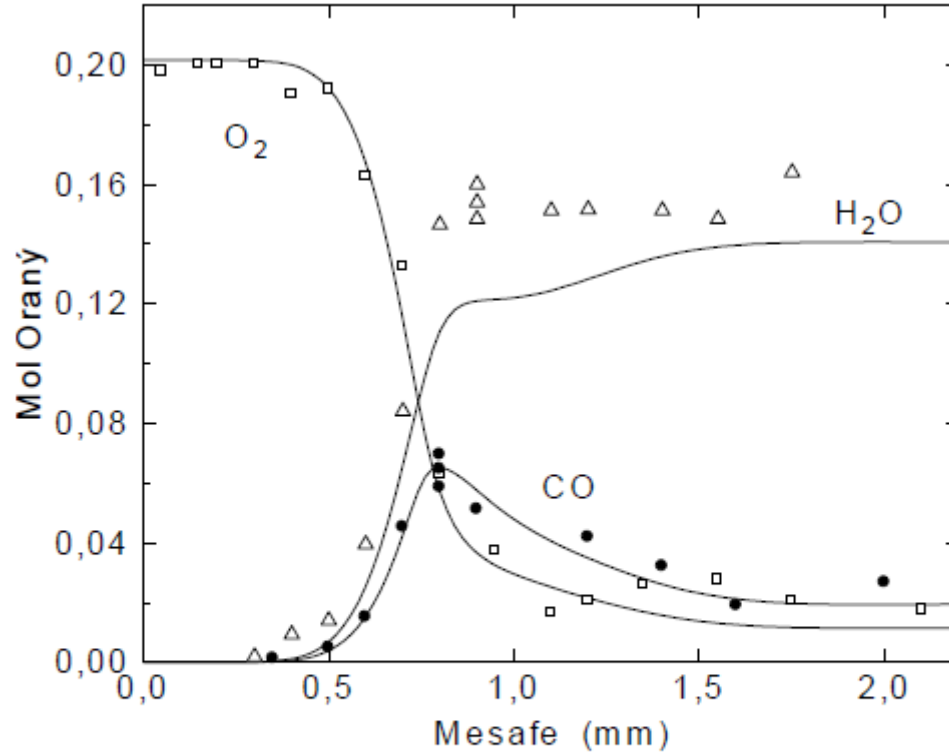
\* : C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> = normal propil, H<sub>7</sub>C<sub>3</sub> = izopropil göstermektedir (M = Third body).

\*\* : Global reaksiyon için E kolonunda verilen değer, E/R olarak boyutsuz aktivasyon sıcaklığın ifade eder.

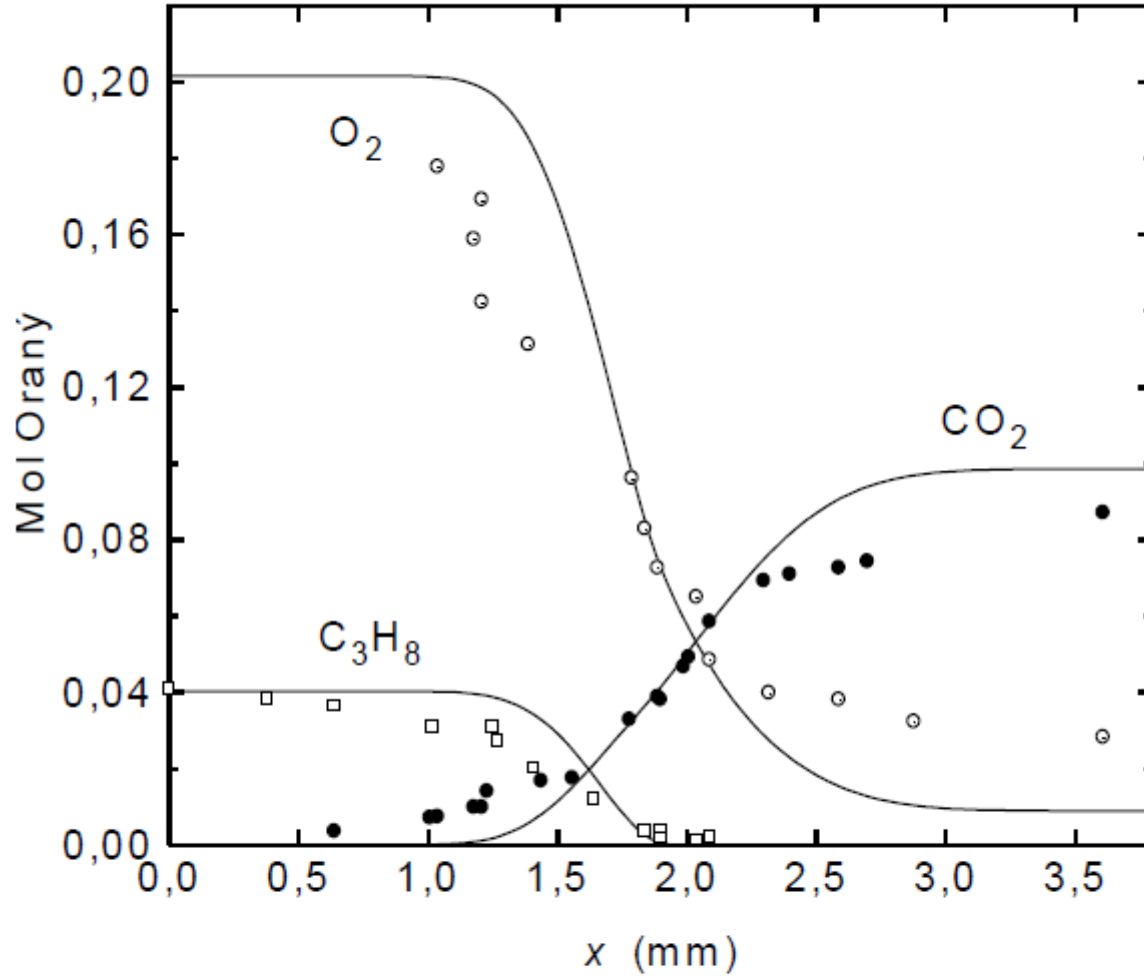




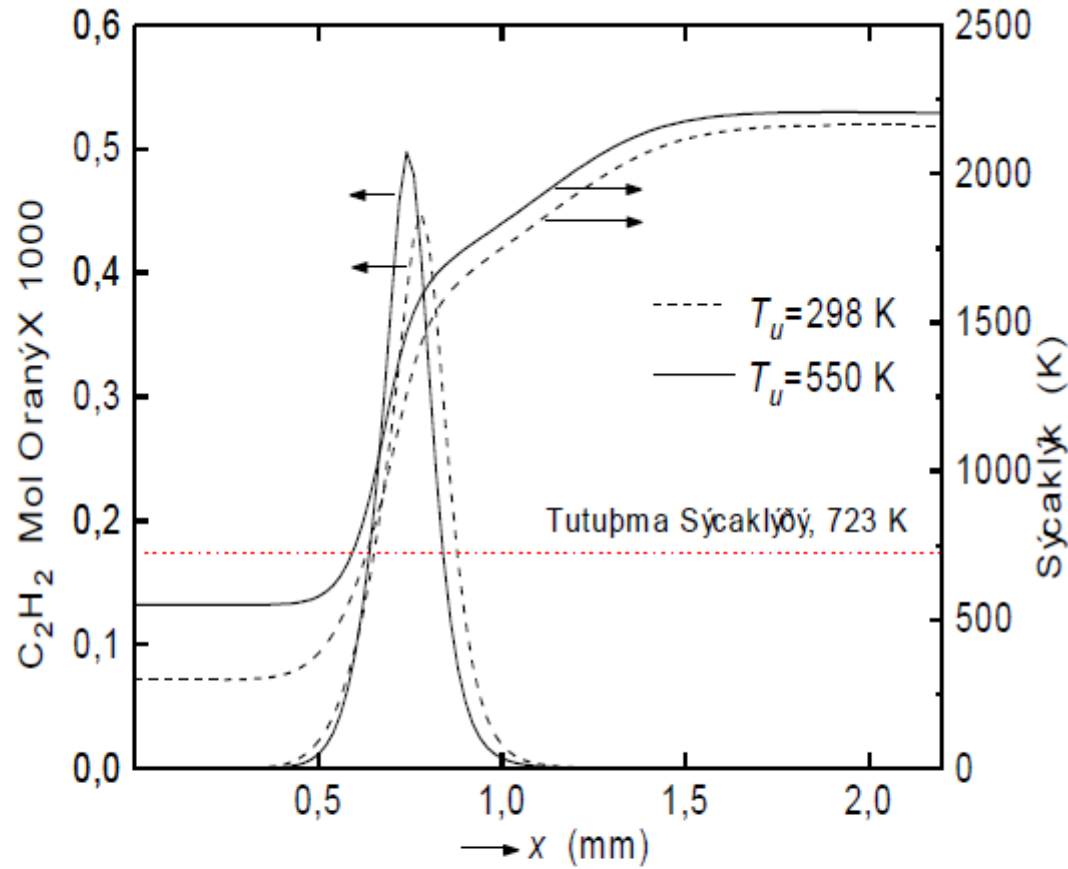
Şekil 2 Ön karışımli, stokiometrik propan-hava alevinde bileşen mol oranları dağılımları.



Şekil 3 Ön karışımli, stokiometrik propan-hava alevinde bileşen mol oranları dağılımları.



Şekil 4 Ön karışımli, stokiometrik propan-hava alevi. ( $P=0.25$  bar,  $T_u=298$  K)



Şekil 5 Ön karışımli, stokiometrik propan-hava alevinde asetilen mol oranı ve sıcaklık profilleri. ( $P=1$  bar)

Devam edecek...

# KİMYASAL KİNETİK