

**T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİZİKOKİMYADA MATHEMATİCA®  
UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Müh. Berna TOLUK**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA  
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Osman TUTKUN**

**Haziran 2009**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FİZİKOKİMYADA MATHEMATICA®  
UYGULAMALARI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimya Müh. Berna TOLUK**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 10 / 06 /2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Prof. Dr. Osman TUTKUN  
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. Abdullah YILDIZ  
Üye**

**Prof. Dr. Murat TEKER  
Üye**

## TEŞEKKÜR

Ülkemizde yeteri kadar uygulaması bulunmayan Mathematica® programı kullanılarak fizikokimyada karşılaşılan problemlerin çözümü yapılmıştır.

Tez çalışmam sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen, Hocam Sayın Prof. Dr. Osman TUTKUN'a teşekkürlerimi sunarım. Yüksek lisans eğitimim süresince benden ilgi, bilgi ve desteğini esirgemeyen eşime teşekkür ederim.

Berna TOLUK

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
MATHEMATICA İLE İLGİLİ TEMEL BİLGİLER.....	3
2.1. Mathematica 6.0'nın Özellikleri.....	3
2.2. Mathematica ile Programlama.....	4
2.3. Basit Komutlar.....	5
2.3.1. Table, Plot ve Plot3D.....	6
2.3.2. ListPlot ve Show.....	8
2.3.3. Fit ve FindFit.....	9
2.3.4. Solve, Reduce ve NSolve.....	10
2.3.5. Diferansiyel ve integral.....	10
2.3.6. DSolve ve NDSolve.....	11
2.3.7. Manipulate.....	12
2.3.8. Fonksiyonların seriye açılımları.....	14
2.3.9. Diğer bazı komutlar.....	15



## BÖLÜM 3.

TERMODİNAMİK.....	16
3.1. Gerçek Gazlar.....	16
3.1.1. Van der Waals gerçek gaz denklemi.....	18
3.1.2. Redlich-Kwong gerçek gaz denklemi .....	20
3.1.3. Dieterici gerçek gaz denklemi .....	22
3.1.4. Berthelot gerçek gaz denklemi .....	23
3.2. Gazların Soğutulması ya da Sıvılaştırılması: Joule-Thomson Olayı.	24
3.3. Kimyasal Denge .....	30
3.3.1. Reaksiyon entalpisi ve reaksiyon serbest entalpisi.....	30
3.3.2. Fugasite.....	31
3.3.3. Termodinamik denge sabiti.....	32
3.3.4. Amonyak sentezi (Haber-Bosch sentezi).....	32
3.3.5. Metanol sentezi.....	39
3.4. Adyabatik Alev Sıcaklığının Hesaplanması .....	46

## BÖLÜM 4.

KİMYASAL KİNETİK.....	51
4.1. Hız Kanunu ve Hız Kanunu.....	51
4.1.1. Birinci mertebeden reaksiyonlar.....	52
4.1.2. n. mertebeden reaksiyonlar.....	53
4.1.1. Değişik mertebeden reaksiyonlar.....	54
4.2. Birinci Mertebeden Ters Reaksiyonlar.....	56
4.3. Birinci Mertebeden Paralel Reaksiyonlar.....	59
4.4. Birinci Mertebeden Ardışık Reaksiyonlar.....	60
4.5. Michaelis-Menten Mekanizması.....	65

## BÖLÜM 5.

ASİT VE BAZLARDA DENGE.....	68
5.1. Kuvvetli Asit-Zayıf Baz Titrasyonları.....	69
5.2. Kuvvetli Baz-Zayıf Asit titrasyonları.....	71
5.3. Poliprotik Asitlerin Titrasyonları.....	72

5.4. İyonlaşma Derecesi ve Hesaplanması.....	73
BÖLÜM 6.	
KUANTUM MEKANIĞI.....	76
6.1. Kuantum Mekaniğinin Varsayımları.....	76
6.1.1. Dalga fonksiyonu.....	76
6.1.2. Operatörler.....	76
6.1.3. Schrödinger denklemi.....	77
6.1.4. Özdeğer eşitliği .....	77
6.1.5. Ortalama değer .....	78
6.2. Bazı Basit Sistemlerin Kuantum mekaniği.....	78
6.2.1. Tek boyutlu kutuda tanecik problemi.....	78
6.2.2. İki boyutlu kutuda tanecik problemi.....	81
6.2.3. Harmonik osilatör.....	84
BÖLÜM 7.	
DENEYSEL VERİLERİN ANALİZİ.....	86
7.1. Arrhenius ( $E_a$ ve $A$ ) Parametrelerinin Tayin Edilmesi.....	86
7.2. Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon Parametreleri.....	88
7.3. Michaelis-Menten Parametrelerinin ( $K_M$ ve $v_{max}$ ) Tayini.....	91
BÖLÜM 8.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	93
KAYNAKLAR.....	96
ÖZGEÇMİŞ.....	98

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

$a, b$	: Gerçek gaz denklemlerine ait sabitler
$a_i, b_i$	: Molar ısı kapasitesi sabitleri
$c_i, d_i$	: Molar ısı kapasitesi sabitleri
$[A]$	: A maddesinin derişimi (mol/L)
$C_{pm}$	: Molar ısı kapasitesi ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
$f$	: Fugasite (Pa)
$h$	: Planck sabiti ( $h = h / 2\pi$ )
$k$	: Reaksiyon hız sabiti
$K_a$	: Termodinamik denge sabiti
$K_p$	: Kısmi basınçlar cinsinden denge sabiti
$K_a$	: İyonlaşma sabiti
$K_b$	: Bazik iyonlaşma sabiti
$m$	: Parçacığın kütlesi
$n$	: Mol sayısı (mol)
$n_i$	: Kuantum sayısı
$P$	: Basınç (Pa)
$P_c$	: Kritik basınç (Pa)
$R$	: İdeal gaz sabiti ( $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
$t$	: Zaman (s)
$T$	: Sıcaklık (K)
$T_c$	: Kritik sıcaklık (K)
$V$	: Hacim ( $\text{m}^3$ )
$V_c$	: Kritik hacim ( $\text{m}^3$ )
$V_m$	: Molar hacim ( $\text{m}^3/\text{mol}$ )
$y$	: Gaz karışımındaki bileşenin mol kesri

$Z$	: Sıkıştırılabilme faktörü
$Z_c$	: Kritik sıkıştırılabilme faktörü
$\Delta_r H^\circ$	: Reaksiyon entalpisi (J)
$\Delta_r G^\circ$	: Reaksiyon Gibbs serbest enerjisi (J)
$\alpha_i$	: İyonlaşma derecesi
$\phi$	: Fugasite katsayısı
$\psi$	: Dalga fonksiyonu
$\mu_{JT}$	: Joule-Thomson katsayısı (K/Pa)

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Plot komutu ile grafik çizimi.....	7
Şekil 2.2.	Plot3D komutu ile grafik çizimi.....	8
Şekil 2.3.	ListPlot komutu ile grafik çizimi.....	8
Şekil 2.4.	Show komutunun kullanımı.....	9
Şekil 2.5.	Manipulate komutunun kullanımı.....	13
Şekil 2.6.	Manipulate komutu ile grafiksel anlatımı.....	13
Şekil 3.1.	Tipik bir saf maddenin şematik izotermi.....	17
Şekil 3.2.	CO <sub>2</sub> gazı için van der Waals izotermi.....	20
Şekil 3.3.	CO <sub>2</sub> gazı için Redlich-Kwong izotermi.....	22
Şekil 3.4.	Joule-Thomson olayının şematik gösterimi.....	25
Şekil 3.5.	Azot, hidrojen ve helyum için inversiyon sıcaklıklarının basınçla değişimi.....	26
Şekil 3.6.	Azot, hidrojen ve oksijen için inversiyon sıcaklıklarının basınçla değişimi.....	28
Şekil 3.7.	Azot, oksijen ve metan gazları için inversiyon sıcaklıklarının basınçla değişimi.....	29
Şekil 3.8.	Farklı sıcaklık ve basınçlarda denge halindeki amonyak yüzdesi..	33
Şekil 3.9.	Dengedeki amonyak bileşiminin sabit basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	39
Şekil 3.10.	Dengedeki metanol bileşiminin sabit basınçlarda sıcaklıkla değişimi.....	46
Şekil 3.11.	Adyabatik reaksiyon diyagramı.....	47
Şekil 4.1.	Ters reaksiyonların derişim - zaman grafiği.....	58
Şekil 4.2.	Paralel reaksiyonların derişim - zaman grafiği.....	60
Şekil 4.3.	Ardışık reaksiyonların derişim - zaman grafiği.....	61
Şekil 4.4.	Ardışık reaksiyonlarda reaksiyon hız sabitinin etkisi.....	62

Şekil 4.5.	Ardışık reaksiyonlarda $k_1 = k_2 = k$ olduğunda reaksiyon hız sabitinin etkisi.....	63
Şekil 4.6.	$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} F \xrightarrow{k_4} G$ şeklindeki ardışık reaksiyonlar...	64
Şekil 4.7.	Michaelis-Menten mekanizması.....	67
Şekil 5.1.	Kuvvetli asit-zayıf baz titrasyon eğrisi.....	70
Şekil 5.2.	Farklı $k_b$ değerleri için kuvvetli asit-zayıf baz titrasyon eğrileri...	70
Şekil 5.3.	Kuvvetli baz-zayıf asit titrasyon eğrisi.....	72
Şekil 5.4.	Farklı $k_a$ değerleri için kuvvetli baz-zayıf asit titrasyon eğrileri...	72
Şekil 5.5.	Politropik asitlerin titrasyon eğrisi.....	73
Şekil 5.6.	Fosforik asidin pH değişimine göre iyonlaşma dereceleri.....	75
Şekil 6.1.	Tek boyutlu kutudaki tanecik.....	79
Şekil 6.2.	Tek boyutlu kutudaki tanecik için ilk dört enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonları ve olasılık yoğunlukları.....	80
Şekil 6.3.	İki boyutlu kutudaki tanecik için ilk üç enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonları.....	82
Şekil 6.4.	İki boyutlu kutudaki tanecik için ilk üç enerjiye karşılık gelen olasılık yoğunlukları.....	83
Şekil 6.5.	Harmonik osilatör için ilk dört dalga fonksiyonu ve olasılık yoğunluğu.....	85
Şekil 7.1.	Örnek 7.1. için Arrhenius sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi.....	87
Şekil 7.2.	Adsorplanan etil klorürün basınca bağlı değişimi.....	89
Şekil 7.3.	Adsorplanan metan gazının basınca bağlı değişimi.....	91
Şekil 7.4.	Reaksiyon hızının sübstrat konsantrasyonuna bağlı değişimi.....	92

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 2.1.	Temel işlem komutları.....	5
Tablo 2.2.	Plot komutunun kullanımı.....	6
Tablo 2.3.	Diferansiyel komutlarının kullanımı.....	10
Tablo 2.4.	İntegral komutlarının kullanımı.....	11
Tablo 2.5.	Adi diferansiyel denklemlerinin çözümü.....	12
Tablo 2.6.	Manipulate komutunun kullanımı.....	13
Tablo 2.7.	Mathematica’da kullanılan bazı komutların listesi.....	15
Tablo 3.1.	Van der Waals sabitleri (a, b) ile kritik sabitler arasındaki bağıntılar.....	19
Tablo 3.2.	Redlich-Kwong sabitleri (a, b) ile kritik sabitler arasındaki bağıntılar.....	21
Tablo 3.3.	Dieterici sabitleri (a, b) ile kritik sabitler arasındaki bağıntılar...	23
Tablo 3.4.	Berthelot sabitleri (a, b) ile kritik sabitler arasındaki bağıntılar...	24
Tablo 3.5.	Azot, hidrojen, helyum ve oksijen için van der Waals sabitleri....	27
Tablo 3.6.	Azot, oksijen ve metan gazları için Redlich-Kwong sabitleri.....	29
Tablo 3.7.	Amonyak sentezi denge miktarları.....	33
Tablo 3.8.	İlgili gazlara ait standart oluşum entalpileri ve Gibbs enerjileri...	34
Tablo 3.9.	İlgili gazların sabit basınçta molar ısı kapasitelerinin a, b ve c sabitleri.....	34
Tablo 3.10.	İlgili gazların Redlich-Kwong sabitleri.....	34
Tablo 3.11.	Basınç P=200 bar’ da sıcaklığa bağlı $K_{\phi}$ , $K_P$ ve $y_{NH_3}$ değerleri..	38
Tablo 3.12.	Basınç P=300 bar’ da sıcaklığa bağlı $K_{\phi}$ , $K_P$ ve $y_{NH_3}$ değerleri..	38
Tablo 3.13.	Basınç P=400 bar’ da sıcaklığa bağlı $K_{\phi}$ , $K_P$ ve $y_{NH_3}$ değerleri..	38
Tablo 3.14.	Methanol sentezi denge miktarı.....	40
Tablo 3.15.	İlgili gazlara ait standart oluşum entalpileri ve Gibbs entalpileri.	40

Tablo 3.16.	İlgili gazların sabit basınçta molar ısı kapasitelerinin a, b ve c sabitleri.....	41
Tablo 3.17.	İlgili gazların Redlich-Kwong sabitleri.....	41
Tablo 3.18.	Basınç P=100 bar'da sıcaklığa bağlı $K_{\phi}$ , $K_P$ ve $y_{CH_3OH}$ değerleri.....	45
Tablo 3.19.	Basınç P=200 bar'da sıcaklığa bağlı $K_{\phi}$ , $K_P$ ve $y_{CH_3OH}$ değerleri.....	45
Tablo 3.20.	Basınç P=300 bar'da sıcaklığa bağlı $K_{\phi}$ , $K_P$ ve $y_{CH_3OH}$ değerleri.....	45
Tablo 3.21.	İlgili gazların sabit basınçta molar ısı kapasitelerinin a, b, c ve d sabitleri.....	48
Tablo 3.22.	n-Bütanın saf oksijen ve hava ile yakılmasından elde edilen adyabatik alev sıcaklıkları.....	49
Tablo 7.1.	Çeşitli sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti değerleri.....	86
Tablo 7.2.	Farklı basınçlarda adsorplanan etil klorür değerleri.....	88
Tablo 7.3.	Farklı basınçlarda adsorplanan metan gazı değerleri.....	90
Tablo 7.4.	Substrat konsantrasyonuna karşı reaksiyon hızı.....	92



## ÖZET

Anahtar kelimeler: Mathematica 6.0, fizikokimya, termodinamik, kimyasal kinetik, kuantum mekaniği, asit-baz dengesi, deneysel verilerin analizi

Fiziksel kimyada problem çözmeyi öğretmedeki ilk hedef, matematikten farklı olarak, öğrencileri gerçek koşullarda çalıştırmaktır. Öğrenciler genellikle, fiziksel prensipleri öğrenmeye yoğunlaşmak yerine deneysel verilerin analizi için matematiksel bakış açısına daha çok zaman harcamaktadırlar. Bu yüzden, Mathematica kullanımındaki amaç, sadece verilen eşitliklerde sembolleri yerine koyma ve sayısal çözümler elde etmek olmayıp, öğrencilerin problem içeriklerini anlama ve problemin çözümü için uygun ifadeyi seçme imkânı da tanımaktadır.

Bu çalışmada, termodinamik, kinetik, asit-baz dengesi, kuantum kimyası ve deneysel verilerin analizlerinin temel problemleri, Mathematica ile ele alınmıştır. Van der Waals, Redlich-Kwong, Dieterici ve Berthelot gibi bazı gerçek gaz denklemlerinin a ve b sabitleri ile kritik sabitleri ( $P_c, V_{m,c}, T_c, Z_c$ ) arasındaki bağıntılar bulunmuştur. Gerçek gazlar için van der Waals ve Redlich-Kwong izotermleri çizilmiştir. Joule-Thomson katsayısı çeşitli gazlar için incelenmiş ve inversiyon eğrileri çizilmiştir. Dengedeki amonyak sentezi (Haber-Bosch) ve metanol sentezi, farklı basınç ve sıcaklıklarda incelenmiştir. Bütan-oksijen ve bütan-hava yanmasındaki adyabatik alev sıcaklıkları bulunmuştur. Asit-baz dengesi incelenmiş ve çeşitli asit ve bazlar için titrasyon eğrileri çizilmiştir. Kuantum kimyasının temel problemlerinden olan tek ve iki boyutlu kutudaki tanecik, harmonik osilatör problemleri ele alınarak dalga fonksiyonları ile olasılık yoğunluklarına ait grafikler çizilmiştir. Buna ilaveten eğrisel fonksiyonların doğru denklemi şeklinde ifade edilerek uygun parametrelerin bulunması için en küçük kareler metodu kullanılmıştır. Sonuç olarak, Mathematica çok fazla matematiksel işlem gerektiren problemlerin çözümünde kullanışlı bir araçtır. Sonuçlar, hızlı ve doğru olarak elde edilmiştir.

# APPLICATIONS OF MATHEMATICA<sup>®</sup> IN PHYSICAL CHEMISTRY

## SUMMARY

Key Words: Mathematica 6.0; physical chemistry; thermodynamics; chemical kinetics; quantum chemistry; acid-base equilibria, treatment of experimental data

The prime objective in the teaching of problem solving in physical chemistry, unlike mathematics, is to engage the students in actual subject matter. Often, students spend more time on the mathematical aspect of analyzing experimental data rather than concentrating on learning physical principles. For this reason, the intention behind using Mathematica was not just to replace symbols in a given equation and find a numerical solution but to enable the students to concentrate on the content of a problem and to select the appropriate expression for problem.

In this study, basic problems of thermodynamics, kinetics, acid-base equilibrium, quantum chemistry and treatment of experimental data are handled using Mathematica. The relationships between the constant  $a$  and  $b$  in real gases equations and critical constants ( $P_c, V_{m,c}, T_c, Z_c$ ) for some real gases equations, namely van der Waals, Redlich-Kwong, Dieterici, Betrthelot, are easily derived. Van der Waals isotherms and Redlich-kwong isotherms of real gases are plotted. The Joule-Thomson coefficient for various gases is determined and inversion curves are plotted. The equilibrium of Ammonia synthesis (Haber-Bosch process) and Methanol synthesis are examined for various temperature and pressures in real operating conditions. The adiabatic flame temperature for the butane-oxygen, butane-air combustions are carried out. Acid-base equilibria are examined and plotted for various acid-base titration curves. Basic problems of quantum chemistry that the particle in a one-dimensional box and two-dimensional box, and harmonic oscillator are examined and their wave functions and probability density are plotted. As a result, Mathematica is one of the suitable tools for solving the problems extremely mathematically demanding. The solutions obtain extremely fast and accurate.

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Mathematica, matematiksel uygulamalar için kullanılan yaygın bir bilgisayar yazılım sistemidir. Birçok üniversitede fen ve mühendislik öğrencileri tarafından kullanılmaktadır. Mathematica, öğrencilerin, çok fazla matematik gerektiren kinetik, termodinamik ve kuantum kimyası gibi konularda fiziksel prensipleri kavramaları ve deneysel verilerin analiz edilmelerini öğrenmelerinde destekleyici olarak kullanılmaktadır [1].

Fiziksel kimyada problem çözmeyi öğretmedeki ilk hedef, matematikten farklı olarak, öğrencilerin gerçek şartlarda problemleri çözmelerini sağlamaktır. İzlenen strateji, öğrencilerin temel kavramları anlamalarını ve bu problemlerin gerçek hayattaki problemlere uygulanmasını geliştirmektir [1]. Bu yüzden, Mathematica kullanımındaki amaç, sadece verilen eşitliklerde sembolleri yerine koyma ve sayısal çözümler üretmek değil, öğrencilere problem içeriklerini anlama, şartları irdeleme ve problemin çözümü için en uygun ifadeyi seçme imkânı tanımaktır.

Mathematica, hem gerçek deneysel verilerden hem de teorik örneklerden sayısal sonuçların hesaplanması için uygun bir araçtır. Mathematica, grafiklerin sunulması ve hesaplamaların tamamlanması için yüzlerce hazır fonksiyona dayanmaktadır. Hızlı, kesin ve doğru sembolik hesaplamalar yapar. Değişik fonksiyon ve verilere uygun ses ve görüntüler oluşturur [1].

Mathematica kullanılmasıındaki en temel neden, problemlerin hesaplanmasında çok geniş bir uygulama alanına sahip olmasıdır. Yoğun hesaplamalar gerektiren işlemler için zaman kaybını ortadan kaldırmaktadır [2]. Mathematicanın, öğrencilerin fiziksel prensipleri anlamalarına ve deneysel verileri analiz etmelerine yardımcı olduğu kanıtlanmıştır [1].

Bu çalışmanın amacı, termodinamik, kimyasal kinetik, kuantum mekaniği, asit-baz dengesi ve deneysel verilerin analizi gibi fizikokimya konularındaki ağırlıklı matematiksel işlemlerin Mathematica 6.0 ile çözümlenmesi ve irdelenmesidir. Bu gibi konular ele alınarak Mathematica ile kolaylıkla çözümlendiği görülmüştür.

## **BÖLÜM 2. MATHEMATICA İLE İLGİLİ TEMEL BİLGİLER**

### **2.1. Mathematica 6.0 Özellikleri**

Mathematica, her türlü sayısal, sembolik ve grafiksel hesaplamayı yapabilen genel bir sistemdir. Dünyada ilk etkileşimli matematik programı olan Mathematica ile sembolik hesaplamalar ve cebirsel işlemlerin yanı sıra, iki ve üç boyutlu grafikler üretilebilmekte, ses elde edilebilmekte ve çeşitli animasyonlar yapılabilmektedir [2].

Mathematica 6.0 özellikleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

1. Sayısal hesaplama
2. Düzeltici duyarlılık kontrolü ile duyarlılığı garanti sonuçlar türetilmektedir.
3. Liste temelli, yöntemsel ve fonksiyonel sayısal işlemlerin derlenmesinde yüksek performans.
4. Tek ya da çok boyutlu interpolasyonlarda eniyilenmiş algoritmalar.
5. Yüksek düzeyli sayısal integral, sayısal diferansiyel.
6. Girdi ve çıktı sayılarında duyarlılık kaybetmeyen mekanizma.
7. Cebirsel hesaplama
8. Özel işlevler gerektiren anlatımların basitleştirilmesi.
9. Trigonometrik anlatımlarda dönüştürmelere yönelik hazır fonksiyonlar.
10. İntegral hesaplamalarında ana değer ve parametre varsayımları desteği.
11. En iyilenmiş sembolik doğrusal cebir.
12. Bir çok özel fonksiyonun daha hızlı değerlendirilmesi
13. Frensel integrali, hiperbolik sinüs ve kosinüs integrali.
14. Ters hata fonksiyonu, gama ve beta fonksiyonları.
15. Logaritmik çarpım fonksiyonu.
16. Genel hipergeometrik fonksiyonlar

17. EPS, TIFF, GIF ve formatlardan otomatik dönüştürme.
18. Çizimlerde metin ve etiket ayarlarına tam kapasite.
19. Defterdeki animasyonlara Kernel kontrolü.
20. Grafik büyüklüğü ve çözünürlüğü vb.de doğrudan kontrol.
21. Grafikler için değişik formatlarda metin dizisinin doğrudan türetimi.

#### Programlama ve çekirdek (core) sistem

1. Tipik kernel işlemlerinden daha az bellek tüketimi ve daha fazla hız.
2. RePlaceList ve Split gibi genel sembolik programlama fonksiyonları.
3. Özel karakter ve iki boyutlu gösterim desteği ile zenginleştirilmiş bir Mathematica dili.
4. 700'ün üzerinde matematiksel ve diğer gösterimler için özel karakterler.
5. İki boyutlu girdi ve diziler ile matrislerin işleme kolaylığı.
6. Unicode ve tüm uluslar arası karakterler set desteği.
7. Kullanıcının özelleştireceği ara yüz işlemleri için sembolik dil.
8. Basım ve ekran görüntüsü için ayrı biçem ortamları.
9. Sembolik gösterimler temelinde programlanabilir belgeler.
10. Metin, grafik, hücre ve defterlere ilişkin özellikler için dil temelli kontrol.
11. Çoklu ortamda dış program desteği.
12. Defterleri tex, HTML ve diğer dış formatlara dönüştürme.
13. Sistem dosyalarının tüm ortamlarda özdeş yerleşimi [2].

## 2.2. Mathematica ile Programlama

Mathematica'da, düzgün girdi düzgün çıktı demektir. İster metin olsun ister formül vs., Mathematica tarafından tanınır ve her bir girdi değişik hücre algılama mantığı ile değerlendirip uygun çıktı üretilir. Girdi oluşturulduktan sonra cevaplanmasını istediğimizi bildirmek için Shift+Enter tuş birleşimine basılır [3].

Mathematica'da komutlar genellikle "Solve" ve "Simplify" gibi tam yazılmış İngilizce adları ile verilir [4]. Sin, Det, Abs gibi bazı standart matematiksel

kısaltmalar bu genelmenin dışındadır [2]. Komutlar büyük harf ile başlar ve değişkenler köşeli parantezler içinde tanımlanır [4].

Komut[değişken]

Temel aritmetik işlemlere ait uygulamalar ve parantezlerin kullanımı Tablo 2.1’de verildiği gibidir.

Tablo 2.1. Temel işlem komutları

$1 + 2$	Toplama işlemi (+) ile gösterilir.
$a \times b$	Çarpma işlemi, boşluk (a b) ya da “*” ile (a*b)
$1/4$	Bölme işlemi, “/” ile gösterilir.
$a^x$	Üstel işlemler “^” ile (a^x) şeklinde gösterilir.
$x = 1$	Tek eşit “=”, sağ taraftaki anlatım sol tarafa eşittir
$y == x + 2$	Çift eşit “==” bir denklem ifade eder
$f[x] := x + 3$	“:=” bir fonksiyonu tanımlar
$y /. 3$	“/.” ifadesi, y değişkeni yerine 3 değerini atar
$(3 + 5) \times 4$	Parantezler cebirsel işlemleri tanımlar
$\{1, 2, 3, 4, \{5, 6\}\}$	Kıvrık parantezler listeleri ve vektörleri tanımlar
$N[Pi, 20]$	Köşeli parantezler komutları tanımlar

### 2.3. Basit Komutlar

Mathematica’nın menüsünde, komutların kolay girişlerinin yapılmasını sağlayan çok kullanışlı paletler bulunur. Bu paletler menü çubuğunda “Palettes” adıyla anılır. Örneğin trigonometrik fonksiyonların kullanılması isteniyorsa adları yazılabilir ya da “Basic Calculations” paletinden istenilen trigonometrik fonksiyon seçilebilir. Eğer  $2.33333\pi$  sayısının sinüs fonksiyonuna göre değerini hesaplamak istiyorsak ya da 120 derecenin ( $120^\circ$ ) sinüs olarak değerinin hesaplanması için aşağıdaki işlemi yapabiliriz [4].

In[2]:= Sin[2.33333  $\pi$ ]

Out[2]= 0.86602

In[3]:= Sin[120 Degree]

Out[3]=  $\frac{\sqrt{3}}{2}$

Sayısal sonucu görmek için Sin fonksiyonu, N fonksiyonu ile sorgulanır [2].

```
In[4]:= N[Sin[120 Degree]]
Out[4]= 0.866025
```

ya da

```
In[5]:= Sin[120 Degree] // N
Out[5]= 0.866025
```

### 2.3.1. Table, Plot ve Plot3D

Bu üç komut, çok fazla işlem yapma imkânı sağladıkları için en kullanışlı komutlardır [4]. “Table”, birkaç değişik değer ya da bir değer aralığındaki bir fonksiyonun değerlerini listeler [5]. “Plot” komutu da aynı işlemi yapar, farklı olarak fonksiyonun değerleri yanında değerlerin grafiğini de göstermektedir. Sıfırdan 20’ye kadar olan sayıların kareleri listelenmek isteniyorsa aşağıdaki işlem yapılır [4].

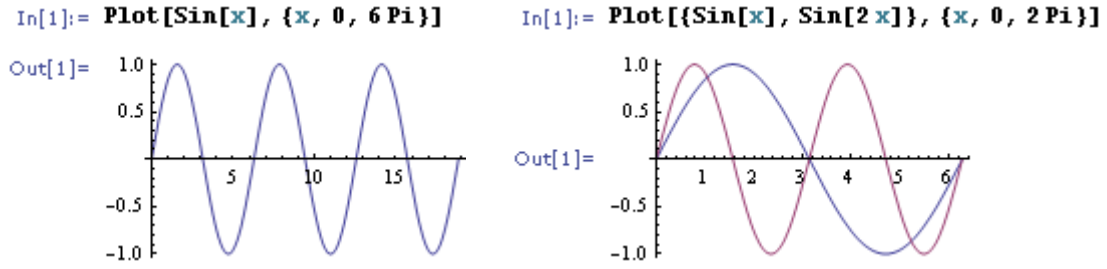
```
In[1]:= Table[i^2, {i, 20}]
Out[1]= {1, 4, 9, 16, 25, 36, 49, 64, 81, 100,
         121, 144, 169, 196, 225, 256, 289, 324, 361, 400}
```

Plot komutu ile çizim yapmak (grafik çizmek), parametreleri değiştirerek her seferinde yeni boyutlarıyla ve görüntüsüyle grafik çıktıları kolayca alınır. Bir fonksiyonun grafiğinin çizilebileceği gibi aynı anda birkaç fonksiyonun belirtilen aralıklarda grafiği çizilebilir (Tablo 2.2) [2].

Tablo 2.2. Plot komutunun kullanımı

Plot[ f, { x, X <sub>min</sub> , X <sub>max</sub> } ]	f fonksiyonunun x <sub>min</sub> - x <sub>max</sub> değer aralığında grafiği
Plot[ {f <sub>1</sub> , f <sub>2</sub> , ...}, { x, X <sub>min</sub> , X <sub>max</sub> } ]	Birkaç fonksiyonu bir arada gösterir





Şekil 2.1. Plot komutu ile grafik çizimi

Mathematica’da iki boyutlu grafik çiziminde çok sayıda değişik grafik seçenekleri vardır. Bu seçenekler ‘Graphics Options’ olarak menüde bulunmaktadır. Bu seçenekleri, Mathematica sayfasında çift soru işaretinden sonra Plot komutu yazılarak görmek mümkündür [4].

In[1]:= `?? Plot`

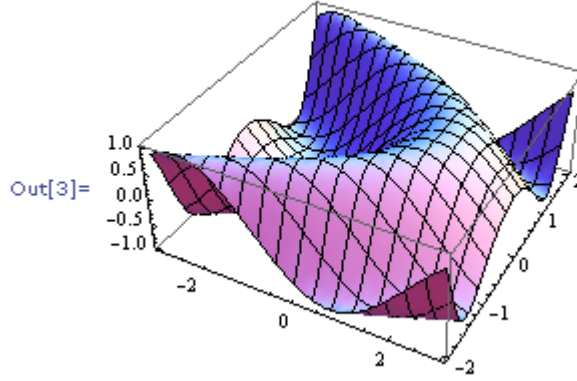
`Plot[f, {x, xmin, xmax}` generates a plot of  $f$  as a function of  $x$  from  $x_{min}$  to  $x_{max}$ .  
`Plot[{f1, f2, ...}, {x, xmin, xmax}` plots several functions  $f_i$ . >>

`Attributes[Plot] = {HoldAll, Protected}`

`Options[Plot] = {AlignmentPoint → Center, AspectRatio →  $\frac{1}{\text{GoldenRatio}}$ ,  
 Axes → True, AxesLabel → None, AxesOrigin → Automatic,  
 AxesStyle → {}, Background → None, BaselinePosition → Automatic,  
 BaseStyle → {}, ClippingStyle → None, ColorFunction → Automatic,  
 ColorFunctionScaling → True, ColorOutput → Automatic,  
 ContentSelectable → Automatic, DisplayFunction →  $\$DisplayFunction$ ,  
 Epilog → {}, Evaluated → System`Private`$Evaluated,  
 EvaluationMonitor → None, Exclusions → Automatic,  
 ExclusionsStyle → None, Filling → None, FillingStyle → Automatic,  
 FormatType → TraditionalForm, Frame → False, FrameLabel → None,  
 FrameStyle → {}, FrameTicks → Automatic, FrameTicksStyle → {},  
 GridLines → None, GridLinesStyle → {}, ImageMargins → 0.,  
 ImagePadding → All, ImageSize → Automatic, LabelStyle → {},  
 MaxRecursion → Automatic, Mesh → None, MeshFunctions → {#1 &},  
 MeshShading → None, MeshStyle → Automatic, Method → Automatic,  
 PerformanceGoal →  $\$PerformanceGoal$ , PlotLabel → None,  
 PlotPoints → Automatic, PlotRange → {Full, Automatic},  
 PlotRangeClipping → True, PlotRangePadding → Automatic,  
 PlotRegion → Automatic, PlotStyle → Automatic,  
 PreserveImageOptions → Automatic, Prolog → {},  
 RegionFunction → (True &), RotateLabel → True, Ticks → Automatic,  
 TicksStyle → {}}, WorkingPrecision → MachinePrecision}`

Üç boyutlu çizim için “Plot3D” komutu kullanılır [2].

```
In[3]:= Plot3D[Sin[x + y^2], {x, -3, 3}, {y, -2, 2}]
```



Şekil 2.2 Plot3D komutu ile grafik çizimi

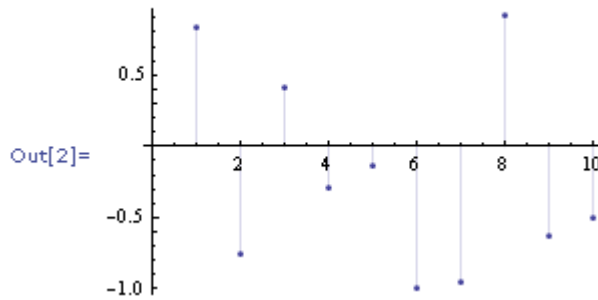
### 2.3.2. ListPlot, ve Show

Bir fonksiyon yerine veriler olması halinde, bu veriler bir grafik ile gösterilebilir. Böylece analiz yaparak verileri tanımlayan bir fonksiyon elde edilebilir. Çoğu durumda veriler matris formuna getirilerek “ListPlot” komutu ile grafiğe geçirilir [4].

```
In[1]:= ssq = N[Sin[Range[10]^2]]
```

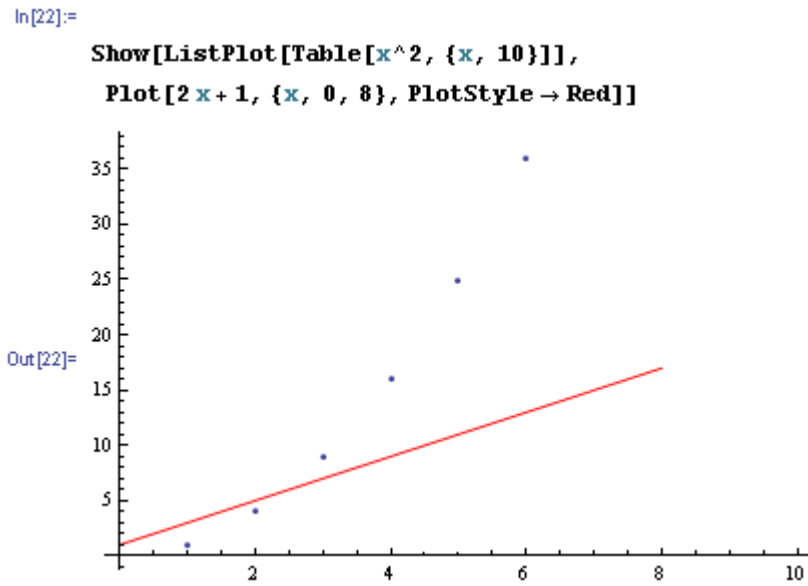
```
Out[1]= {0.841471, -0.756802, 0.412118, -0.287903, -0.132352,
         -0.991779, -0.953753, 0.920026, -0.629888, -0.506366}
```

```
In[2]:= ListPlot[ssq, Filling -> Axis]
```



Şekil 2.3 ListPlot komutu ile grafik çizimi

“Show” komutu birden çok grafiği bir arada gösterip uzun tanımlamalardan kurtarmak için kullanılan bir komuttur [2].



Şekil 2.4. Show komutunun kullanımı

### 2.3.3. Fit ve FindFit

Elde edilen sayısal verilere göre yaklaşık olarak uygun bir formül “Fit” komutu ile elde edilebilir.

```
In[1]:= v = {5, 4, 3, 2, 1, 0, 1, 2, 3, 4, 5};
In[2]:= quad = Fit[v, {1, x, x^2}, x]
Out[2]= 7.27273 - 2.0979 x + 0.174825 x^2
```

Ayrıca “FindFit” komutu ile eldeki verilerin sağlayacağı formüldeki parametreler en küçük kareler metoduna göre bulunabilir [5].

```
In[1]:= data = {{198, 11.8}, {273, 18.7}, {373, 29.8}};
k = a T^b;
FindFit[data, k, {a, b}, T]

Out[3]= {a -> 0.0048786, b -> 1.47196}
```

### 2.3.4. Solve, Reduce ve NSolve

“Solve” ve “NSolve” komutları cebirsel eşitliklerin çözümünde kullanılır. Solve komutu sembolik çözüm sağlarken, NSolve komutu ise değişkenlere göre sayısal sonuç sağlar. Reduce komutu Solve ile aynı işlevde olup, istenmeyen köklerin hariç tutulmasını sağlar [4].

```
In[2]:= Solve[{x^2 + y^2 == 1, x + 3 y == 0}, {x, y}]
```

```
Out[2]= {{x -> -3/Sqrt[10], y -> 1/Sqrt[10]}, {x -> 3/Sqrt[10], y -> -1/Sqrt[10]}}
```

```
In[3]:= NSolve[x^5 - 2 x + 3 == 0, x]
```

```
Out[3]= {{x -> -1.42361}, {x -> -0.246729 - 1.32082 i}, {x -> -0.246729 + 1.32082 i}, {x -> 0.958532 - 0.498428 i}, {x -> 0.958532 + 0.498428 i}}
```

```
In[4]:= Reduce[2 x + 3 y - 5 z == 1 && 3 x - 4 y + 7 z == 3, {x, y, z}, Reals]
```

```
Out[4]= y == 22 - 29 x && z == 13 - 17 x
```

### 2.3.5. Diferansiyel ve integral

Analizin temel işlemlerinden olan diferansiyel ve integral, Mathematica’ da önemli bir yer tutar [2]. Mathematica, integral ve diferansiyeli hem sembolik olarak ve hem de sayısal olarak çözümleyebilir (Tablo 2.3 ve Tablo 2.4) [4].

```
In[1]:= D[x^n, x]
```

```
Out[1]= n x^{-1+n}
```

```
In[2]:= D[2 x f[x^2], x]
```

```
Out[2]= 2 f[x^2] + 4 x^2 f'[x^2]
```

Tablo 2.3. Diferansiyel komutlarının kullanımı

D[f, x]	Kısmi diferansiyel
D[f, x <sub>1</sub> , x <sub>2</sub> , ...]	Çarpımsal diferansiyel
D[f, {x, n}]	n. mertebeden diferansiyel
Dt[f]	Tam diferansiyel <i>df</i>
Dt[f, x]	$\frac{d}{dx} f$ türev

```
In[1]:= Dt[a x + b, x]
Out[1]= a + x Dt[a, x] + Dt[b, x]
```

Tablo 2.4. İntegral komutlarının kullanımı

Integrate[f, x]	Belirsiz integral $\int f dx$
Integrate[f, x, y]	Çarpımsal integral $\int dx dy f$
Integrate[f, {x, X <sub>min</sub> , X <sub>max</sub> }]	Belirli integral $\int_{x_{min}}^{x_{max}} f dx$
Integrate[f, {x, X <sub>min</sub> , X <sub>max</sub> }, {y, Y <sub>min</sub> , Y <sub>max</sub> }]	Çarpımsal integral $\int_{x_{min}}^{x_{max}} dx \int_{y_{min}}^{y_{max}} dy f$

```
In[1]:= Integrate[1/(x^3 + 1), x]
```

```
Out[1]=  $\frac{\text{ArcTan}\left[\frac{-1+x}{\sqrt{3}}\right]}{\sqrt{3}} + \frac{1}{3} \text{Log}[1+x] - \frac{1}{6} \text{Log}[1-x+x^2]$ 
```

```
In[2]:= Integrate[Sqrt[x + Sqrt[x]], x]
```

```
Out[2]=  $\frac{1}{12} \sqrt{\sqrt{x} + x} (-3 + 2\sqrt{x} + 8x) + \frac{1}{8} \text{Log}[1 + 2\sqrt{x} + 2\sqrt{\sqrt{x} + x}]$ 
```

```
In[3]:= NIntegrate[Sin[Sin[x]], {x, 0, 2}]
```

```
Out[3]= 1.24706
```

### 2.3.6. DSolve ve NDSolve

Analizini yapılan sistemin davranışlarını tanımlayan bir fonksiyonu çözebilmek için başlangıç şartlarını bilmeye gerek vardır. “DSolve” ve “NDSolve” komutlarının her ikisi de bunu başarmak için kullanılabilir (Tablo 2.5) [4].

İkinci dereceden adi bir diferansiyel denklem aşağıdaki gibidir. C(1) integrasyon sabitidir.

```
In[5]:= DSolve[Y'[x] == a Y[x] + 1, Y[x], x]
```

```
Out[5]=  $\left\{ \left\{ Y[x] \rightarrow -\frac{1}{a} + e^{a x} C[1] \right\} \right\}$ 
```

Başlangıç şartları verildiğinde çıktı satırındaki katsayıların belirsizliği ortadan kalkar [5].

```
In[6]:= DSolve[{Y'[x] == a Y[x] + 1, Y[0] == 0}, Y[x], x]
Out[6]= {{Y[x] ->  $\frac{-1 + e^{ax}}{a}$ }}
```

Tablo 2.5. Adi diferansiyel denklemlerin çözümü

DSolve[denklemler, y[x], x]	x bağımsız değişkenine göre y(x) diferansiyel denkleminin çözümü
-----------------------------	--

Diferansiyel denklemlerin sayısal çözümü elde etmek için NDSolve komutu kullanılmaktadır.

```
In[7]:= NDSolve[{Y'[x] == Y[x], Y[0] == 1}, Y, {x, 0, 2}]
Out[7]= {{Y -> InterpolatingFunction[{{0., 2.}}, <>]}}
```

Çıktı satırındaki sonuç, interpolasyon fonksiyonunun terimleri biçimindedir. Y(1,5) değerini hesaplatmak için aşağıdaki işlem yapılır [5].

```
In[5]:= Y[1.5] /. %
Out[5]= {4.48169}
```

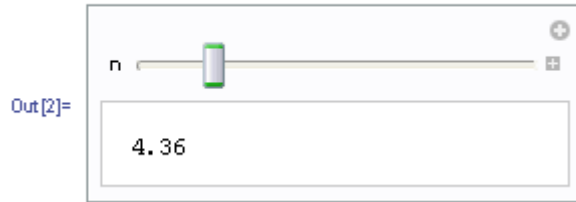
### 2.3.7. Manipulate

“Manipulate” komutu sadece birkaç basit girdi ile sıralı interaktif uygulamalar yaratmayı sağlar. Manipulate komutu uygulanan bir çıktı, bir ya da daha fazla parametrenin değerlerini değiştirebileceğimiz kaydırıcı (slider) içerir. Manipulate komutu en basit anlamda Table komutu gibidir. Table komutundan farklı olarak sonuçları interaktif olarak gösterir. Birden yirmiye kadar olan sayıların sıralanmasını Table tam sayılar olarak liste halinde gösterirken Manipulate komutu ile bir ve yirmi arasındaki her rakamı görmek mümkündür [3].

In[1]:= **Table**[n, {n, 1, 20}]

Out[1]= {1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20}

In[2]:= **Manipulate**[n, {n, 1, 20}]

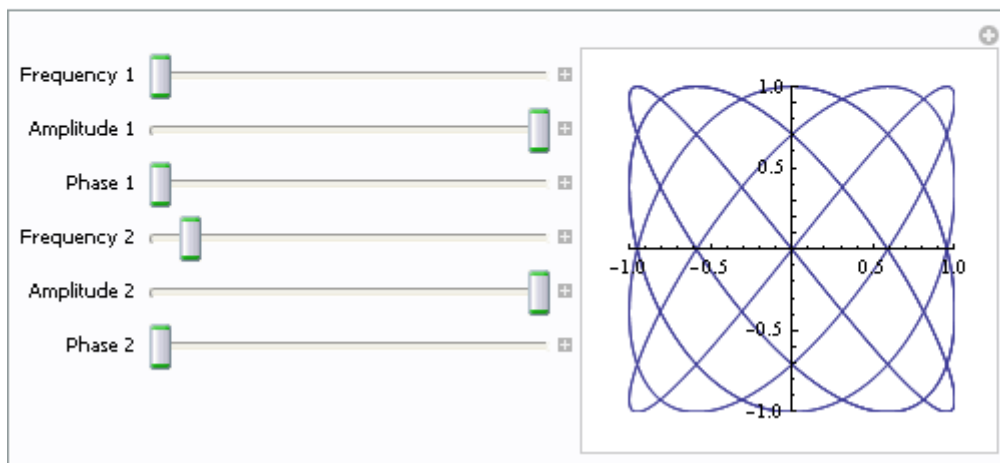


Şekil 2.5 Manipulate komutunun kullanımı

Tablo 2.6. Manipulate komutunun kullanımı

<code>Manipulate[expr, {u, u<sub>min</sub>, u<sub>max</sub>}</code>	İnteraktif u değişkeni
<code>Manipulate[expr, {u, u<sub>min</sub>, u<sub>max</sub>, du} }</code>	u değişkeni min ve max aralığında du kadar değişir
<code>Manipulate[expr, {u, u<sub>min</sub>, u<sub>max</sub>}, {w, w<sub>min</sub>, w<sub>max</sub>} ...]</code>	Birden fazla değişken kontrolü
<code>Manipulate[expr, {u, u<sub>init</sub>, u<sub>min</sub>, u<sub>max</sub>}, ...]</code>	u değişkeni program ilk çalıştığında u <sub>init</sub> değerini gösterir

**Manipulate**[**ParametricPlot**[{**a1 Sin**[**n1 (x + p1)**], **a2 Cos**[**n2 (x + p2)**]}], {**x**, 0, 20 **Pi**},  
**PlotRange** → 1, **PerformanceGoal** → "Quality", {{**n1**, 1, "Frequency 1"}, 1, 4},  
{{**a1**, 1, "Amplitude 1"}, 0, 1}, {{**p1**, 0, "Phase 1"}, 0, 2 **Pi**},  
{{**n2**, 5/4, "Frequency 2"}, 1, 4}, {{**a2**, 1, "Amplitude 2"}, 0, 1},  
{{**p2**, 0, "Phase 2"}, 0, 2 **Pi**}, **ControlPlacement** → Left]



Şekil 2.6 Manipulate komutu ile grafiksel anlatım

### 2.3.8. Fonksiyonların seriye açılımları

Matematikte, her mertebeden türevli bir  $f(x)$  fonksiyonunun  $(a-r, a+r)$  aralığındaki serisi Taylor serisi olarak adlandırılır.  $a=0$  için Taylor formülü en basit şeklini alır ve buna MacLaurin serisi adı verilir. Mathematica’da, seri açılımı “Series” komutu ile yapılır [3]. Aşağıda bazı fonksiyonların seri açılımlarına örnekler bulunmaktadır.

In[1]= **Normal[Series[Sin[x], {x, 0, 11}]]**

$$\text{Out[1]}= x - \frac{x^3}{6} + \frac{x^5}{120} - \frac{x^7}{5040} + \frac{x^9}{362880} - \frac{x^{11}}{39916800}$$

In[2]= **Normal[Series[Cos[x], {x, 0, 10}]]**

$$\text{Out[2]}= 1 - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} - \frac{x^6}{720} + \frac{x^8}{40320} - \frac{x^{10}}{3628800}$$

In[3]= **Normal[Series[ArcSin[x], {x, 0, 11}]]**

$$\text{Out[3]}= x + \frac{x^3}{6} + \frac{3x^5}{40} + \frac{5x^7}{112} + \frac{35x^9}{1152} + \frac{63x^{11}}{2816}$$

In[4]= **Normal[Series[ArcCos[x], {x, 0, 11}]]**

$$\text{Out[4]}= \frac{\pi}{2} - x - \frac{x^3}{6} - \frac{3x^5}{40} - \frac{5x^7}{112} - \frac{35x^9}{1152} - \frac{63x^{11}}{2816}$$

In[5]= **Normal[Series[Exp[x], {x, 0, 10}]]**

$$\text{Out[5]}= 1 + x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{6} + \frac{x^4}{24} + \frac{x^5}{120} + \frac{x^6}{720} + \frac{x^7}{5040} + \frac{x^8}{40320} + \frac{x^9}{362880} + \frac{x^{10}}{3628800}$$

In[6]= **Normal[Series[Log[1-x], {x, 0, 10}]]**

$$\text{Out[6]}= -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} - \frac{x^5}{5} - \frac{x^6}{6} - \frac{x^7}{7} - \frac{x^8}{8} - \frac{x^9}{9} - \frac{x^{10}}{10}$$

In[7]= **Normal[Series[Log[ $\sqrt{\frac{1-x}{1+x}}$ ], {x, 0, 15}]]**

$$\text{Out[7]}= -x - \frac{x^3}{3} - \frac{x^5}{5} - \frac{x^7}{7} - \frac{x^9}{9} - \frac{x^{11}}{11} - \frac{x^{13}}{13} - \frac{x^{15}}{15}$$



### 2.3.9. Diğer bazı komutlar

Mathematica’da kullanılan bazı önemli komutların listesi Tablo 2.7’de verilmiştir.

Tablo 2.7. Mathematica’da kullanılan bazı komutların listesi

Sqrt[x]	x sayısının karekökü
Exp[x]	$e^x$
Log[x]	Doğal logaritma (ln x)
Log[b,x]	Tabanı b olan logaritma
Sin[x],Cos[x], Tan[x]	Trigonometrik fonksiyonlar, (açılar radyan cinsinden)
ArcSin[x]	Ters trigonometrik fonksiyonlar
Abs[x]	x sayısının mutlak değeri
Round[x]	x’ e en yakın tamsayı
Mod[n, m]	n’ nin m ile bölümünden kalan
Solve[eşitlik, değişken]	Değişkene göre eşitliğin çözümünü verir
NSolve[eşitlik, değişken]	Eşitliğin sayısal çözümlerini verir
Eliminate[eşitlik, değişken]	Eşitlikteki değişkeni elimine eder
Simplify[ifade]	Verilen ifadeyi sadeleştirir
Expand[ifade]	İfadeyi çarpanlarına ayırır
Plot[fonk., {x, x <sub>min</sub> , x <sub>max</sub> }]	f, fonksiyonun grafiğini çizer
Plot3D[f., {x, x <sub>min</sub> , x <sub>max</sub> }, {y, y <sub>min</sub> , y <sub>max</sub> }]	f, fonksiyonun 3 boyutlu grafiğini çizer
D[f, x]	f’ nin türevi
D[f, {x, n}]	f’ nin n. türevi
Integrate[f, x]	Belirsiz integral
Integrate[f, {x, x <sub>min</sub> , x <sub>max</sub> }]	Belirli integral
DSolve[denklem, y[x], x]	x değişkenine göre diferansiyel denklem çözümünde kullanılır.
Expand[ifade]	Verilen ifadeyi genişletir.
Factor[ifade]	Verilen ifadeyi çarpanlarına ayırır.
FindRoot[lhs= =rhs, {x, x <sub>0</sub> }]	lhs= =rhs denkleminin köklerini bulur.
Fit[veri, biçim, x]	Verilere uygun
FintFit[veri, denklem, sabit, değişken]	En küçük kareler metoduna göre çözüm yapar.
Print[“x=“,x]	x sonucunu, “x=“ şeklinde gösterilir.
Do[ifade, {i}]	Döngüsel işlemleri yapar
ifade//N ya da N[ifade]	İfadenin yaklaşık sayısal değeri
N[ifade, n]	İfadenin n basamaklı değeri

## **BÖLÜM 3. TERMODİNAMİK**

Enerjilerin birbirine dönüştürülmesi, ısı makinesinde elde edilen ısının işe dönüştürülmesi için yapılan çalışmalar termodinamik bilim dalının ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Fiziksel ve kimyasal olaylardaki denge konumu termodinamik ile incelenir. Olaylar arasındaki her türden enerji alışverişi ve olayların kendiliğinden olma eğilimi termodinamik ile belirlenmektedir [6].

Bu bölümde, gerçek gazlar ve gerçek gaz denklemlerine ait uygulamalar, gazların soğutulması (Joule-Thomson olayı), inversiyon sıcaklıklarının bulunması ve inversiyon eğrilerinin çizilmesi, amonyak ve metanol sentezi ile adyabatik alev sıcaklığının hesaplanması amaçlanmıştır.

### **3.1. Gerçek Gazlar**

İdeal gaz kavramı bir varsayımdır [7]. Doğada tam ideal gaz yoktur. Bununla birlikte basınçları çok düşürülerek sifira yaklaştırılan bütün gazlar ideal gaz varsayımına uyar. Basınç düşerken moleküller arası etkileşimler azalarak ortadan kalktığı ve çok artan gaz hacmi yanında moleküllerin öz hacimleri ihmal edilebilecek kadar küçük kaldığı için gazlar ideale yaklaşırlar [8]. Oysa gerçek olan moleküller arası az ya da çok bir etkileşimin olduğudur. Bu etkileşimler moleküller arasındaki itme ve çekme kuvvetlerinden kaynaklanır. Basıncı çok düşük ve sıcaklığı çok yüksek olan gazlarda birbirinden çok uzaklıkta olan moleküller arasındaki çekme ve itme kuvvetleri sifira yaklaşır. Bu durumdaki gazlar ideal gaz varsayımına uymaktadır [6].

Sıkıştırılabilirlik faktörü; ideal gaz varsayımından sapmanın başka bir ölçüsü olan sıkıştırılabilirlik faktörü gerçek gazlar için  $pV$  çarpımının ideal gazların aynı sıcaklıktaki  $(pV)_i$  çarpımına oranı olarak,



Kritik noktada denklem (3.2) ve (3.3) geçerlidir.

$$(\partial P / \partial V)_T = 0 \quad (3.2)$$

$$(\partial^2 P / \partial V^2)_T = 0 \quad (3.3)$$

Bu noktanın matematiksel çözümü kritik sıcaklık ve kritik molar hacim değerlerini verir [7]. Deneysel olarak veya moleküller arası etkileşimler göz önüne alınarak kuramsal yoldan gerçek gazlar için 100'ü aşkın termal hal denklemleri türetilmesine karşın pratikte bunlardan ancak birkaçı kullanılmaktadır [6]. Bu çalışmada, çok kullanılan gerçek gaz denklemlerinden bazıları üzerinde durulmuştur.

### 3.1.1. Van der Waals gerçek gaz denklemi

Hollandalı fizikçi Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) buharın sıvılaşması sırasında iki fazın dengede olduğunu göz önüne alıp ideal gaz denkleminde iki basit düzeltme yaparak kendi adıyla anılan hal denklemini türetmiştir [7]. Moleküller arası çekim kuvvetleri göz önüne alınarak yapılan  $\Delta p$  basınç düzeltmesi ile moleküllerin bastırılmayan hacimleri göz önüne alınarak yapılan  $\Delta V$  hacim düzeltmesi denklem (3.4) ve (3.5) ile verilir.

$$\Delta p = a / V^2 = an^2 / v^2 \quad (3.4)$$

$$\Delta V = b = 4(4/3)\pi r^3 L \quad (3.5)$$

Basınç ve hacim düzeltmelerinin yerine konulmasıyla n mol için Van der Waals denklemi ortaya çıkmaktadır.

$$(P + an^2 / V)(V - nb) = nRT \quad (3.6)$$

Kritik noktadaki basınç, sıcaklık ve hacim değerlerinin van der Waals sabitleri cinsinden değerleri Tablo 3.1'deki gibidir.

Tablo 3.1. Van der Waals sabitleri (a, b) ile kritik sabitler arasındaki bağıntılar [9]

$P_c$	$T_c$	$V_{m,c}$	$Z_c$
$\frac{a}{27b^2}$	$\frac{8a}{27bR}$	$3b$	$\frac{3}{8}$

Kritik noktanın denklem (3.2) ve (3.3)'de verilen özellikleri yardımıyla, kritik değerler ve van der Waals sabitlerinin değerleri Mathematica ile aşağıdaki gibi bulunur.

In[1]:=

```

P = R * T / (V - b) - a / V^2; P' = D[P, V];
P'' = D[P', V];
Pc = P /. {T -> Tc, V -> Vc}; Pc' = P' /. {T -> Tc, V -> Vc};
Pc'' = P'' /. {T -> Tc, V -> Vc}; Solve[{Pc'' == 0, Pc' == 0}, {a, b}]
A = Solve[{Pc' == 0, Pc'' == 0}, {Tc, Vc}]
Pc = -a/Vc^2 + R Tc / (-b + Vc); Zc = Pc Vc / (R Tc); Pc = Evaluate[Pc /. A]; Print["Pc=", Pc];
Zc = Evaluate[Zc /. A]; Print["Zc=", Zc]

```

$$\text{Out[3]} = \left\{ \left\{ a \rightarrow \frac{9}{8} R T_c V_c, b \rightarrow \frac{V_c}{3} \right\} \right\}$$

$$\text{Out[4]} = \left\{ \left\{ T_c \rightarrow \frac{8a}{27bR}, V_c \rightarrow 3b \right\} \right\}$$

$$P_c = \left\{ \frac{a}{27b^2} \right\}$$

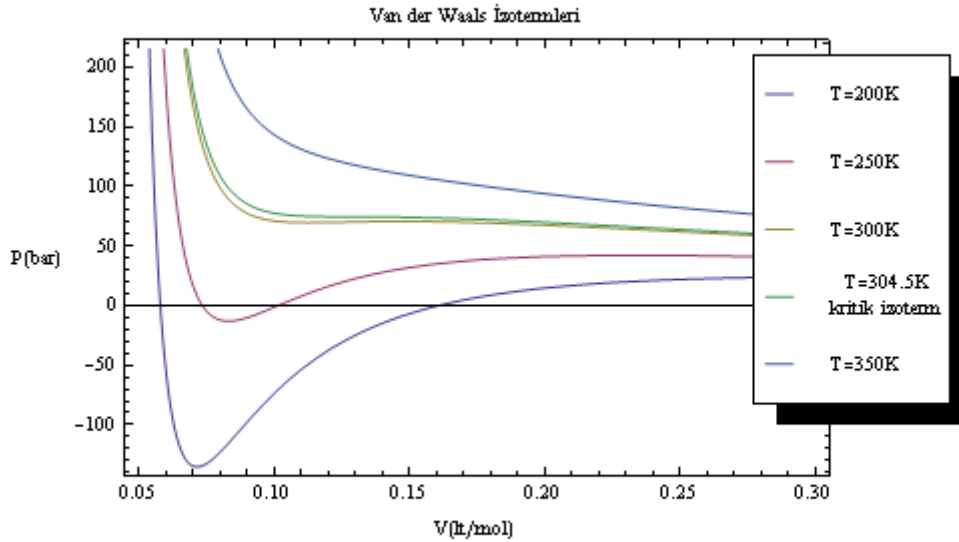
$$Z_c = \left\{ \frac{3}{8} \right\}$$

Sıcaklık sabit tutularak hacme verilen keyfi değerlere karşılık gelen basınçlar van der Waals denklemi ile bulunabilir. Hesaplanan basınçların seçilen keyfi hacimlere karşı grafiğe geçirilmesi ile van der Waals izotermi elde edilir [6]. Şekil 3.2'de CO<sub>2</sub> gazı için, Mathematica ile hesaplanan van der Waals izotermi görülmektedir.

```

In[5]:= Needs["PlotLegends`"]
a = 3.640; b = 0.04267; R = 0.08314;
P[V_, T_] :=  $\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ 
Plot[{P[V, 200], P[V, 250], P[V, 300], P[V, 304.5], P[V, 350]},
{V, 0.05, 0.3}, Frame → True,
FrameLabel → {"V(lt/mol)", "P(bar)",
"Van der Waals İzotermLeri"},
PlotLegend → {"T=200K", "T=250K", "T=300K", "T=304.5K",
"kritik izoterm",
"T=350K"}, LegendPosition → {0.7, -0.3}, ImageSize → {500, 400},
RotateLabel → False]

```



Şekil 3.2. CO<sub>2</sub> gazı için van der Waals izotermLeri (a=3.64 L<sup>2</sup>bar/mol<sup>2</sup>, b=0.04267 L/mol)

### 3.1.2. Redlich-Kwong gerçek gaz denklemleri

Otto Redlich (1896- ) ve Joseph N.S. Kwong (1916- ) tarafından türetilen bu denklem iki sabitli olup n mol gaz için denklem (3.7) ile ifade edilmektedir [6].

$$\left[ P + \frac{n^2 a}{\sqrt{TV}(V + nb)} \right] (V - nb) = nRT \quad (3.7)$$

Tablo 3.2. Redlich-Kwong sabitleri (a, b) ile kritik sabitler arasındaki bağıntılar [9]

$P_c$	$T_c$	$V_{m,c}$	$Z_c$
$0.023(a^2 R/b^5)^{1/3}$	$0.344(a/bR)^{2/3}$	$3.84b$	$1/3$

Kritik noktanın denklem (3.2) ve (3.3)'de verilen özellikleri yardımıyla, 1 mol gaz için, kritik değerler ve Redlich-Kwong sabitlerinin değerleri Mathematica ile aşağıdaki program ile bulunur.

```

In[1]:= P =  $\frac{R * T}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T} * V * (V + b)}$ ;
P' = D[P, {V, 1}];
P'' = D[P, {V, 2}];
Pc = P /. {T -> Tc, V -> Vc}; Pc' = P' /. {T -> Tc, V -> Vc};
Pc'' = P'' /. {T -> Tc, V -> Vc};
Solve[{Pc' == 0, Pc'' == 0}, {a, b}] // N
A = Simplify[Solve[{Pc' == 0, Pc'' == 0}, {Vc, Tc}]] // N
Pc =  $\frac{R * Tc}{Vc - b} - \frac{a}{\sqrt{Tc} * Vc * (Vc + b)}$  /. A; Print["Pc=", Pc]
Zc = Pc Vc / (R Tc) /. A; Print["Zc=", Zc]

```

```
Out[5]= {{a -> 1.2824 R Tc3/2 Vc, b -> 0.2599 Vc}}
```

```
Out[6]= {{Tc ->  $\frac{0.345 \left(\frac{a^2}{b^2}\right)^{1/3}}{R^{2/3}}$ , Vc -> 3.847 b}}
```

$$P_c = \frac{0.029 a^{2/3} R^{1/3}}{b^{5/3}}$$

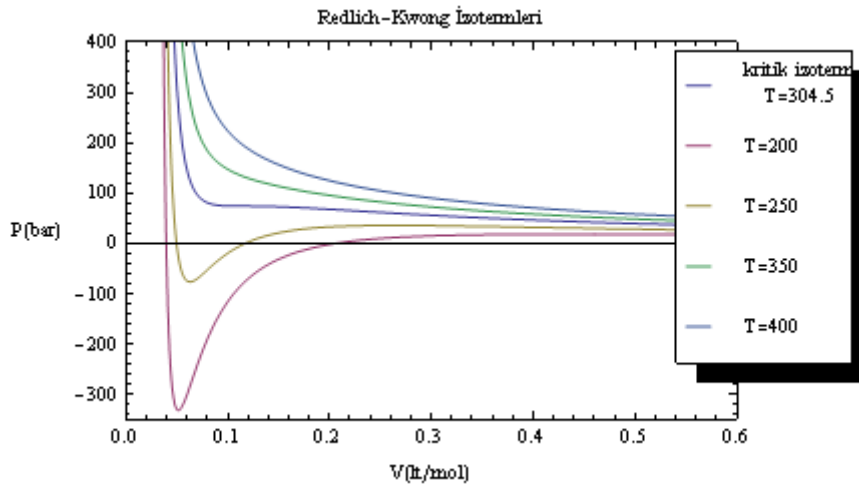
$$Z_c = 0.3299$$

Şekil 3.3'de 1 mol CO<sub>2</sub> gazı için, Mathematica ile hesaplanan Redlich-Kwong izotermi görülmektedir.

```

In[6]:= Needs["PlotLegends`"]
a = 64.48 ; b = 29.63 * 10-3 ; R = 0.08314 ; Tc = 304.5 ;
P[V_, T_] :=  $\frac{R * T}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{T} * V * (V + b)}$  ;
pc[V_] :=  $\frac{R * Tc}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{Tc} * V * (V + b)}$  ;
Plot[{pc[V], P[V, 200], P[V, 250], P[V, 350], P[V, 400]},
{V, 0.03, 0.6}, Frame → True,
FrameLabel → {"V(lt/mol)", "P(bar)",
"Redlich-Kwong İzotermeleri"},
PlotLegend → {"kritik izoterm", "T=200", "T=250",
"T=304.5", "T=350", "T=400"}, LegendPosition → {0.7, -0.3},
ImageSize → {450, 250}, RotateLabel → False,
PlotRange → {{0, 0.6}, {-350, 400}}, LegendSize → 0.8 ]

```



Şekil 3.3. CO<sub>2</sub> gazı için Redlich-Kwong izotermeleri ( $a=64.48 \text{ L}^2\text{bar/K}^{1/2}\text{mol}^2$ ,  $b=29.63 \times 10^{-3} \text{ L/mol}$ )

### 3.1.3. Dieterici gerçek gaz denklemleri

C. Dieterici tarafından 1889 yılında türetilen bu denklem de üç sabitlidir. R, a ve b denklem sabitleri, e ise doğal logaritmanın tabanı olmak üzere Dieterici denklemleri (denklem (3.8)) ve kritik noktadaki basınç, hacim, sıcaklık değerleri Tablo 3.3'deki gibidir [6].

$$P = \left( \frac{nRT}{V - nb} \right) \exp(-an / RTV) \quad (3.8)$$



Tablo 3.3. Dieterici sabitleri (a, b) ile kritik sabitler arasındaki bağıntılar [9]

$P_c$	$T_c$	$V_{m,c}$	$Z_c$
$a/4bR$	$a/4b^2e^2$	$2b$	$2/e^2$

Kritik noktanın denklem (3.2) ve (3.3)'de verilen özellikleri yardımıyla, 1 mol gaz için, kritik değerler ve Dieterici sabitlerinin değerleri Mathematica ile aşağıdaki program ile bulunur.

```
In[1]:= P = R * T / (V - b) * e-a/(R*T*V) ;
P' = D[P, V] ;
P'' = D[P', V] ;
Pc = P /. {T -> Tc, V -> Vc} ; Pc' = P' /. {T -> Tc, V -> Vc} ;
Pc'' = P'' /. {T -> Tc, V -> Vc} ;
Solve[{Pc'' == 0, Pc' == 0}, {a, b}]
A = Solve[{Pc'' == 0, Pc' == 0}, {Vc, Tc}]
Pc = R * Tc / (Vc - b) * e-a/(R*Tc*Vc) ; Zc = Pc Vc / (R Tc) ; Pc = Evaluate[Pc /. A] ;
Print["Pc=", Pc] ; Zc = Evaluate[Zc /. A] ;
Print["Zc=", Zc]
```

```
Out[5]= {{b -> Vc/2, a -> 2 R Tc Vc}}
```

```
Out[6]= {{Tc -> a/(4 b R), Vc -> 2 b}}
```

$$P_c = \left\{ \frac{a}{4 b^2 e^2} \right\}$$

$$Z_c = \left\{ \frac{2}{e^2} \right\}$$

### 3.1.4. Berthelot gerçek gaz denklemi

P.A. Daniel Berthelot (1865–1927) tarafından türetilen bu Berthelot gerçek gaz denklemi, denklem (3.9) ile verilir. Buradaki a ve b sabitleri van der Waals sabitlerinden farklı olmak üzere Tablo 3.4'deki gibidir [6].

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an}{TV^2} \quad (3.9)$$

Tablo 3.4. Berthelot sabitleri (a, b) ile kritik sabitler arasındaki bağıntılar [9]

$P_c$	$T_c$	$V_{m,c}$	$Z_c$
$\frac{1}{12}(2aR/3b^3)^{1/2}$	$\frac{2}{3}(2a/3bR)^{1/2}$	$3b$	$3/8$

Kritik noktanın denklem (3.2) ve (3.3)'de verilen özellikleri yardımıyla, 1 mol gaz için, kritik değerler ve Berthelot sabitlerinin değerleri Mathematica ile aşağıdaki gibi bulunur.

```
In[1]:= P = R * T / (V - b) - a / (T V ^ 2) ;
```

```
P' = D[P, V] ;
```

```
P'' = D[P', V] ;
```

```
Pc = P /. {T -> Tc, V -> Vc} ; Pc' = P' /. {T -> Tc, V -> Vc} ;
```

```
Pc'' = P'' /. {T -> Tc, V -> Vc} ; Solve[{Pc'' == 0, Pc' == 0}, {a, b}] // N
```

```
A = Solve[Pc'' == 0 && Pc' == 0, {Vc, Tc}] // N
```

```
Pc = R * Tc / (Vc - b) - a / (Tc Vc ^ 2) ; Zc = Pc Vc / (R Tc) ; Pc = Evaluate[Pc /. A] ;
```

```
Print["Pc=", Pc] ; Zc = Evaluate[Zc /. A] ;
```

```
Print["Zc=", Zc]
```

```
Out[4]= {{a -> 1.125 R Tc^2 Vc, b -> 0.333333 Vc}}
```

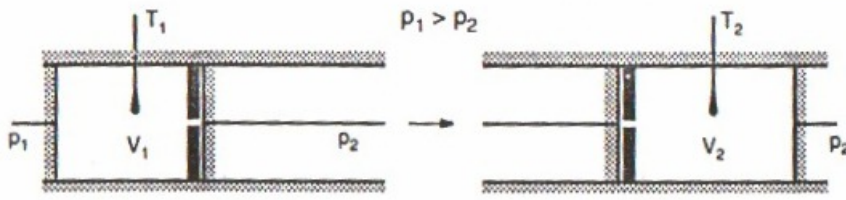
```
Out[7]= {{Tc -> \frac{0.544 \sqrt{a}}{\sqrt{b} \sqrt{R}}, Vc -> 3 b}}
```

$$P_c = \frac{0.068 \sqrt{a} \sqrt{R}}{b^{3/2}}$$

$$Z_c = 0.375$$

### 3.2. Gazların Soğutulması veya Sıvılaştırılması: Joule-Thomson Olayı

Joule-Thomson olayı, ısı transferi ya da iş üretimi olmaksızın gazların genişmesi sırasında sıcaklıklarının değişmesini ifade eder [7].



Şekil 3.4. Joule-Thomson olayının şematik gösterimi [6]

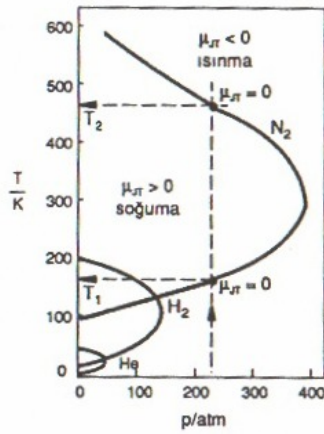
Ortamdan adyabatik olarak yalıtılmış bir silindir boruda bulunan gaz, gözenekli bir bariyerden, basınç farkının etkisiyle, tamamı sağ bölmeye adyabatik ve tersinmez olarak geçirilir. Olay sonunda  $T_2$  sıcaklığı, ilk  $T_1$  sıcaklığı ile kıyaslanacak olursa,  $T_2 < T_1$ , ise gaz soğumuş,  $T_2 > T_1$  ise ısınmıştır.  $T_2 = T_1$  olduğunda Joule-Thomson olayı gözlenmez. İdeal gazlarda Joule-Thomson olayı gözlenmez. Bu olay genellikle gazların soğutulması ya da sıvılaştırılmasında kullanılır [7].

Sabit entalpide yürüyen bu olayda sıcaklığın basınçla değişme hızı Joule-Thomson katsayısı ( $\mu_{J-T}$ ) olarak adlandırılır. Joule-Thomson katsayısı matematiksel olarak denklem (3.10) ile ifade edilir ve genişletilmiş şekli ise denklem (3.11) ile verilir [6].

$$\mu_{J-T} = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (3.10)$$

$$\mu_{J-T} = -\frac{1}{C_p} \left[ V_m - T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] \quad (3.11)$$

Joule-Thomson katsayısının sıfır olduğu sıcaklığa inversiyon sıcaklığı denir. Azot, hidrojen ve helyum gazları için inversiyon eğrileri Şekil 3.4'de gösterilmektedir. Belirli bir basınçtaki, her hangi bir gaz için birbirinden farklı iki inversiyon sıcaklığı bulunmaktadır [7].



Şekil 3.5. Azot, hidrojen ve helyum için inversiyon sıcaklıklarının basınçla değişimi [6]

Her hangi bir gerçek gaz denklemini kullanarak Joule-Thomson katsayısının basınç ve sıcaklığa bağlılığını gösteren bağıntılar elde edilebilir. Van der Waals denklemine uyan gazlar için, denklem seriye açılarak,

$$V_m = \frac{RT}{P} - \frac{a}{PV_m} + b + \frac{ab}{PV_m^2} \quad (3.12)$$

şeklinde yazılır ve sağ taraftaki hacimler yerine ideal gaz yaklaşımı ile  $V_m \approx RT/P$  alınırsa, denklem 3.13 elde edilir [6].

$$V_m = \frac{RT}{P} - \frac{a}{RT} + b + \frac{ab}{R^2T^2}P \quad (3.13)$$

Gerçek gaz denkleminde türetilen denklem 3.13'deki  $V_m$ , denklem 3.11'de yerine yazılıp, Joule-Thomson katsayısı sıfıra eşitlenerek inversiyon sıcaklıklarının basınçla bağlılığını veren eşitlikler bulunur.

Azot, hidrojen, helyum ve oksijen için van der Waals sabitleri Tablo 3.5'de verilmiştir.

Tablo 3.5. Azot, hidrojen, helyum ve oksijen için van der Waals sabitleri [9]

Gaz	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	He	O <sub>2</sub>
a (L <sup>2</sup> bar/mol <sup>2</sup> )	1.408	0.2476	0.0003577	1.378
b (L/mol)	0.039	0.02661	0.02405	0.0313

Van der Waals gerçek gaz denklemi kullanılarak, inversiyon sıcaklıklarının basınca bağlı denklemleri ve azot, hidrojen, helyum ve oksijen gazları için farklı basınçlara denk gelen inversiyon sıcaklıkları, Mathematica ile aşağıdaki program ile bulunmuştur.

$$\ln[1]:= V_m = \frac{R * T}{P} - \frac{a}{R * T} + b + \frac{a * b}{R^2 * T^2} * P;$$

$$\mu_j = \frac{T * D[V_m, T] - V_m}{C_{Pm}}; \mu_{j-T} = \text{Simplify}[\mu_j]; \text{Print}["\mu_{j-T}=", \mu_{j-T}];$$

$$\text{Solve}[\mu_{j-T} == 0, T]$$

$$\mu_{j-T} = -\frac{3 a b P - 2 a R T + b R^2 T^2}{R^2 T^2 C_{Pm}}$$

$$\text{Out}[2]= \left\{ \left\{ T \rightarrow \frac{a R - \sqrt{a^2 R^2 - 3 a b^2 P R^2}}{b R^2} \right\}, \left\{ T \rightarrow \frac{a R + \sqrt{a^2 R^2 - 3 a b^2 P R^2}}{b R^2} \right\} \right\}$$

İnversiyon sıcaklıkları	
N <sub>2</sub>	
50 bar	T → 36.7975 T → 833.144
100 bar	T → 77.3615 T → 792.58
150 bar	T → 123.159 T → 746.783
200 bar	T → 176.961 T → 692.981
250 bar	T → 245.467 T → 624.474
300 bar	T → 362.486 T → 507.455

İnversiyon sıcaklıkları	
H <sub>2</sub>	
10 bar	T → 4.91686 T → 219.295
20 bar	T → 10.0704 T → 214.141
30 bar	T → 15.4984 T → 208.713
40 bar	T → 21.2502 T → 202.961
50 bar	T → 27.3916 T → 196.82
100 bar	T → 69.8531 T → 154.358

İnversiyon sıcaklıkları	
He	
0.01 bar	T → 0.00440042 T → 0.353989
0.03 bar	T → 0.0135516 T → 0.344838
0.05 bar	T → 0.0232388 T → 0.335151
0.1 bar	T → 0.050611 T → 0.307779
0.15 bar	T → 0.0856785 T → 0.272711
0.2 bar	T → 0.148262 T → 0.210127

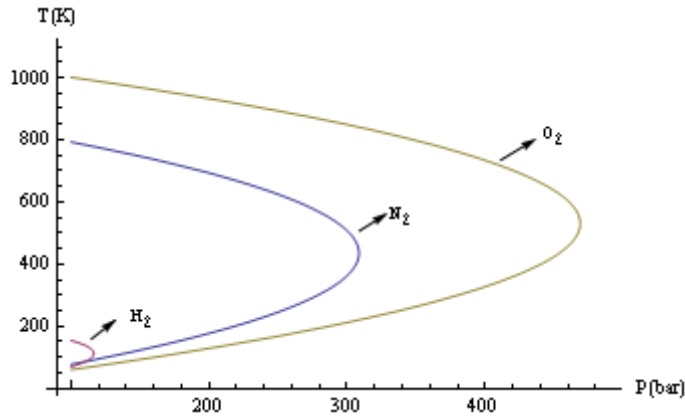
İnversiyon sıcaklıkları	
O <sub>2</sub>	
50 bar	T → 29.0803 T → 1031.78
100 bar	T → 59.9546 T → 1000.9
150 bar	T → 93.0027 T → 967.854
200 bar	T → 128.761 T → 932.096
250 bar	T → 168.03 T → 892.827
300 bar	T → 212.108 T → 848.749

Azot, hidrojen ve oksijen gazları için, van der Waals gerçek gaz denklemi ile hesaplanan inversiyon eğrileri, Mathematica ile Şekil 3.6'deki gibi bulunmuştur.

```

In[1]:= a1 = 1.408; b1 = 0.039; a2 = 0.2476; b2 = 0.02661; a3 = 1.378; b3 = 0.0313;
R = 0.083;
{T1, T2, T3} =
  1
  -----
  {b1, b2, b3} R^2
  ({a1, a2, a3} R - Sqrt[{a1, a2, a3]^2 + R^2 - 3 {a1, a2, a3} {b1, b2, b3}^2 P R^2]);
{t1, t2, t3} =
  1
  -----
  {b1, b2, b3} R^2
  ({a1, a2, a3} R + Sqrt[{a1, a2, a3]^2 + R^2 - 3 {a1, a2, a3} {b1, b2, b3}^2 P R^2]);
A = Plot[{t1, t2, t3}, {P, 100, 490}]; B = Plot[{T1, T2, T3}, {P, 100, 490}];
Show[A, B], AxesLabel -> {"P (bar)", "T (K)"},
PlotRange -> {{90, 490}, {0, 1100}}, AxesOrigin -> {90, 0}

```



Şekil 3.6. Azot, hidrojen ve oksijen için inversiyon sıcaklıklarının basınçla değişimi

Redlich-Kwong gerçek gaz denklemi kullanılarak, inversiyon sıcaklıklarının basınçla bağlı denklemi ve azot, oksijen ve metan gazları için farklı basınçlardaki inversiyon eğrileri, Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak Şekil 3.7'deki gibi bulunmuştur. İlgili gazlara ait Redlich-Kwong sabitleri Tablo 3.6'da verilmiştir.

Tablo 3.6. Azot, oksijen ve metan gazları için Redlich-Kwong sabitleri [9]

Gaz	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
a, (bar L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> K <sup>1/2</sup> )	15.11	17.26	31.94
b×10 <sup>3</sup> , (L/mol)	26.74	22.7	29.59

```
Needs["PlotLegends`"];
```

$$V_m = \frac{R \star T}{P} + b - \frac{a}{R \star T^{3/2}} + \frac{P}{R \star T} \star \left( b^2 + \frac{a \star b}{R \star T^{3/2}} \right);$$

$$\mu_j = \frac{T \star D[V_m, T] - V_m}{C_{Pm}}; \mu_{j-T} = \text{Simplify}[\mu_j]; \text{Print}["\mu_{j-T}=", \mu_{j-T}]; \text{Solve}[\mu_{j-T} == 0, P]$$

$$a1 = 15.51; a2 = 17.36; a3 = 31.94; b1 = 26.74 \star 10^{-3}; b2 = 22.7 \star 10^{-3};$$

$$b3 = 29.59 \star 10^{-3}; R = 0.083;$$

```
{P1, P2, P3} =
```

$$\left( -2 \{a1, a2, a3\} \star \{b1, b2, b3\} R T - 2 \{b1, b2, b3\}^2 R^2 T^{5/2} + \sqrt{\{29 \{a1, a2, a3\}^2 \{b1, b2, b3\}^2 R^2 T^2 + 8 \{a1, a2, a3\} \{b1, b2, b3\}^3 R^3 T^{7/2}} \right) / \left( 5 \{a1, a2, a3\} \{b1, b2, b3\}^2 + 2 \{b1, b2, b3\}^3 R T^{3/2} \right);$$

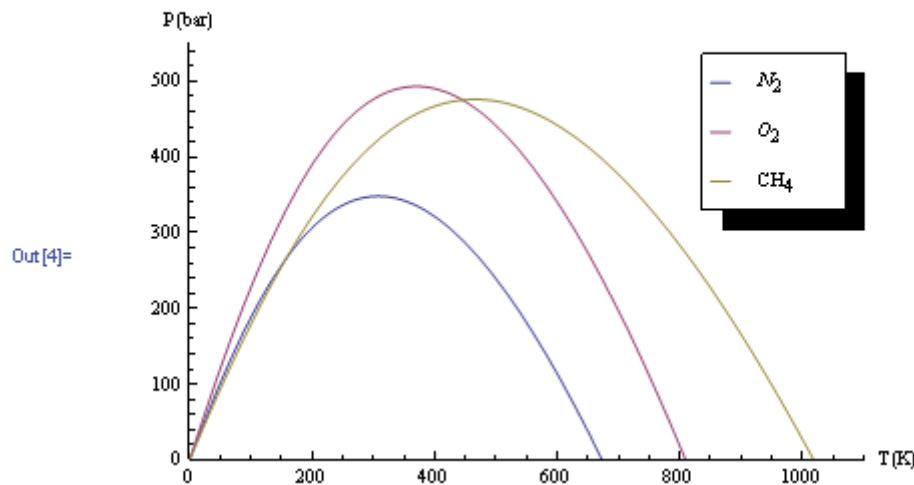
```
Plot[{P1, P2, P3}, {T, 0, 1100}, PlotRange -> {{0, 1100}, {0, 550}},
```

```
AxesLabel -> {"T (K)", "P (bar)"}, PlotLegend -> {"N2", "O2", "CH4"},
```

```
LegendPosition -> {0.4, 0.1}, LegendSize -> 0.4, ImageSize -> {450, 250},
```

```
RotateLabel -> False]
```

$$\text{Out}[3] = \left\{ \left\{ P \rightarrow -\frac{RT(-5a + 2bRT^{3/2})}{b(7a + 4bRT^{3/2})} \right\} \right\}$$



Şekil 3.7. Azot, oksijen ve metan gazları için inversiyon sıcaklıklarının basınçla değişimi

### 3.3. Kimyasal Denge

Maddeler kimyasal potansiyellerinin büyük olduğu yere doğru fiziksel ya da kimyasal olaylar içinde kendiliğinden akarlar [7]. Reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan maddelerin kimyasal potansiyelleri birbirine eşit olduğunda, reaksiyonun serbest Gibbs serbest enerjisi değişmesi sıfır olur ve reaksiyonun her iki yönüne doğru net madde akışı durur. Reaksiyona giren ve çıkan bileşenlerin molar miktarlarının sabit kaldığı anda "Kimyasal denge" konumuna ulaşılmıştır [6].

Kimyasal olaylar sırasında hal fonksiyonlarındaki değişmeler incelenir. Kimyasal reaksiyonlar sırasındaki hacim, iç enerji, entalpi, serbest entalpi, entropi değişimleri, reaksiyon oranı ve denge sabiti gibi niceliklerin bulunması ve bunların sıcaklık ve basınca bağlılıkları belirlenerek, kimyasal olaylar termodinamik olarak incelenir [6].

#### 3.3.1. Reaksiyon entalpisi ( $\Delta_r H$ ) ve reaksiyon Gibbs serbest enerjisi ( $\Delta_r G$ )

Standart şartlardaki elementlerinden 1 mol bileşik veren reaksiyonun entalpisine o bileşiğin standart oluşum entalpisi ( $\Delta_f H^\circ$ ), Gibbs serbest enerjisine ise standart Gibbs serbest enerjisi denir. Gaz, sıvı ve katı haldeki tüm elementler için standart oluşum entalpisi sıfırdır. Ürünlerin standart oluşum entalpileri toplamından girenlerinki çıkarılarak denklem (3.14) ve (3.15) elde edilir [7].

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (3.14)$$

$$\Delta_r G^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ \quad (3.15)$$

Herhangi bir T sıcaklığındaki reaksiyon entalpisini hesaplamak için denklem (3.16) ile verilen Kirchoff denklemini kullanılır.

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T_o) + \int_{T_o}^T \Delta_r C_p \cdot dT \quad (3.16)$$



Bu denklemde,  $\Delta_r C_p$  denklem (3.17) ile verilir.

$$\Delta_r C_p = \sum_i^n \nu_i C_{pm,i} \quad (3.17)$$

Her hangi bir T sıcaklığındaki reaksiyon Gibbs serbest enerjisi,  $\Delta_r G^\circ(T)$ , denklem (3.18) ile verilen Gibbs-Helmholtz denklemi ile hesaplanır.

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G^\circ}{T} \right) \right]_P = -\frac{\Delta_r H^\circ}{T^2} \quad (3.18)$$

### 3.3.2. Fugasite

İdeal gazlar için türetilen Gibbs enerji değişmesini veren termodinamik eşitliklerin gerçek gazlar için de geçerli olabilmesi için basınç yerine alınması gereken yeni hal değişkenine fugasite adı verilir [7]. Gerçek gazların aktivitesi, yani etkin basıncı olan fugasite ile basınç arasındaki bağıntı denklem (3.19) ile verilir.

$$f = \phi P \quad (3.19)$$

Bu denklemde  $f$ ; fugasite,  $P$ ; basınç ve  $\phi$ ; fugasite katsayısıdır. Fugasite katsayısı herhangi bir gerçek gaz denkleminde faydalanılarak denklem (3.20) ile hesaplanır.

$$\ln \phi = \int_0^P \frac{Z-1}{Z} dP \quad (3.20)$$

Buradaki  $Z$ , sıkıştırılabilirlik faktörü olup, Redlich-Kwong gerçek gaz denklemi kullanılması halinde,  $Z$ ; denklem (3.21) ile hesaplanır [10].

$$Z = 1 + \left[ b - \left( \frac{a}{RT^{3/2}} \right) \right] \frac{P}{RT} \quad (3.21)$$

### 3.3.3. Termodinamik denge sabiti ( $K_a$ )

Reaksiyona girenlerin ve ürünlerin denge konumundaki aktivitelerinin oranı sabit bir sıcaklıkta sabit kalır. Bu sabit değer, denklem (3.22) ile verilen termodinamik denge sabitidir.

$$K_a = \prod_i a_i^{v_i} \quad (3.22)$$

Denge konumuna ulaşıldığında reaksiyon Gibbs serbest enerjisi sıfır olur ve denge sabiti denklem (3.23) ile hesaplanır [6].

$$\Delta_r G^o = -RT \ln K_a \quad (3.23)$$

Denge sabitinin sıcaklığa bağımlılığını veren Gibbs-Helmholtz eşitliği ise denklem (3.24)'de verilmiştir [7].

$$\left( \frac{\partial \ln K_a}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_r H^o}{RT^2} \quad (3.24)$$

### 3.3.4. Amonyak sentezi (Haber-Bosch sentezi)

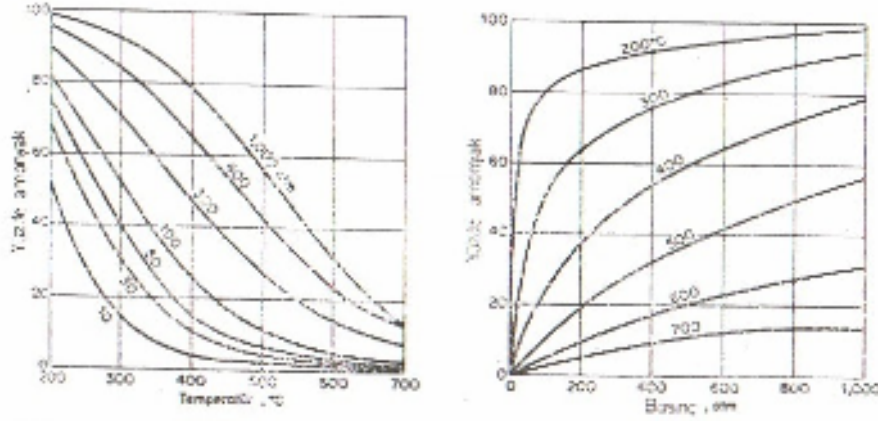
Amonyak, modern uygarlığın yararlandığı ana ham maddelerden biridir. Nitrik asit, naylon, plastikler, vernikler, organik boyar maddeler ve lastik gibi birçok ürünün üretimde kullanılmaktadır [11]. Amonyak sentezi genel olarak denklem (3.25)'de verilen reaksiyon ile ifade edilir.



Bu reaksiyon için denge sabiti  $K_p$ , denklem (3.26)'deki gibi verilir.

$$K_p = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3} \quad (3.26)$$

Ekzotermik amonyak sentezi tepkimesinde optimum dönüşüm için sıcaklık kontrolü yeterlidir (Şekil 3.8)



Şekil 3.8. Farklı sıcaklık ve basınçlarda denge halindeki amonyak yüzdesi [11]

Stokiyometrik olarak alınan besleme gaz karışımında, dengedeki reaksiyon miktarı veya reaksiyonun ilerleme derecesi  $\xi$  olsun. Dengedeki mol miktarları, mol kesirleri ve kısmi basınçlar Tablo 3.7’de verilmektedir.

Tablo 3.7. Amonyak sentezi denge miktarları

	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Başlangıç mol miktarı, mol	1	3	-
Değişim, mol	$-\xi$	$-3\xi$	$2\xi$
Dengedeki mol miktarı, mol	$1-\xi$	$3-3\xi$	$2\xi$
Dengedeki mol kesri	$\frac{1-\xi}{4-2\xi}$	$\frac{3-3\xi}{4-2\xi}$	$\frac{2\xi}{4-2\xi}$
Dengedeki kısmi basınçlar	$\frac{1-\xi}{4-2\xi} P$	$\frac{3-3\xi}{4-2\xi} P$	$\frac{2\xi}{4-2\xi} P$

Azot, hidrojen ve amonyak gazlarına ait standart oluşum entalpileri ve Gibbs enerjileri Tablo 3.8’de verilmiştir.

Tablo 3.8. İlgili gazlara ait standart oluşum entalpileri ve Gibbs enerjileri [9]

Gaz	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
$\Delta_f G^\circ$ (J/mol)	0.0	0.0	-16480
$\Delta_f H^\circ$ (J/mol)	0.0	0.0	-46190

Amonyak sentezi için molar ısı kapasitesi ( $C_{pm}$ ), denklem (3.27) ile verilmektedir. Azot, hidrojen ve amonyak gazlarının sabit basınçta molar ısı kapasitelerinin a, b ve c değerleri Tablo 3.9’de verilmiştir.

$$C_{pm} = a + bT + cT^2 \quad (3.27)$$

$C_{pm}$  : molar ısı kapasitesi (J K<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>), T: sıcaklık (K)

Tablo 3.9. İlgili gazların sabit basınçta molar ısı kapasitelerinin a, b ve c sabitleri [9]

Gaz	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
a	26.984	29.066	25.9
$b \times 10^3$	5.91	-0.836	33.0
$c \times 10^7$	-3.376	20.113	-3.05

Azot, hidrojen ve amonyak gazlarına ait Redlich-Kwong sabitleri (a ve b), Tablo 3.10’da verilmiştir.

Tablo 3.10. İlgili gazların Redlich-Kwong sabitleri [9]

Gaz	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
a, (bar L <sup>2</sup> / mol <sup>2</sup> K <sup>1/2</sup> )	15.51	1.447	86.5
$b \times 10^3$ , (L/mol)	26.74	18.44	25.84

Dengedeki miktarlar, Mathematica yardımıyla aşağıdaki program ile edilmiştir.

```

ln[1]:= ϕ = 0.987; To = 298.15; R = 8.3145; aN2 = 26.984; aH2 = 29.066;
aNH3 = 25.9; bN2 = 5.91 * 10-3; bH2 = -0.836 * 10-3; bNH3 = 33.0 * 10-3;
cN2 = -3.376 * 10-7; cH2 = 20.113 * 10-7; cNH3 = -3.05 * 10-6; n1 = (1 - ξ);

n2 = (3 - 3 ξ); n3 = 2 ξ; nt = Simplify[ntot = ∑i=13 ni]; YN2 =  $\frac{n_1}{n_t}$ ; YH2 =  $\frac{n_2}{n_t}$ ;

YNH3 =  $\frac{n_3}{n_t}$ ; PN2 = YN2 * P; PH2 = YH2 * P; PNH3 = YNH3 * P;

Kp = Simplify[κ =  $\frac{P_{NH_3}^2}{(P_{H_2})^3 P_{N_2}}$ ]; v1 = -1; v2 = -3; v3 = 2;

(G°)1 = 0; (G°)2 = 0; (G°)3 = -16480; (H)1 = 0; (H)2 = 0; (H)3 = -46190;

(ΔG) = ∑i=13 vi (G°)i; Kao = e $-\frac{\Delta G}{R \cdot T_0}$ ; Kpo = Kao *  $\frac{1}{(\phi)^2}$ ; ΔH = ∑i=13 vi (H)i;

{Cp1, Cp2, Cp3} = {aN2, aH2, aNH3} + {bN2, bH2, bNH3} * T +
{cN2, cH2, cNH3} * T2; ΔCp = Expand[∑i=13 vi * Cpi]; ΔrHx = ΔH + ∫ToT ΔCp dT;

lnKa =
Expand[
Log[Kao] +  $\frac{1}{R}$  * Integrate[ $\frac{\Delta_r H_x}{T^2}$ , {T, To, T}, Assumptions -> (T > To)]];

lnKp =
Expand[
Log[Kpo] +  $\frac{1}{R}$  * Integrate[ $\frac{\Delta_r H_x}{T^2}$ , {T, To, T}, Assumptions -> (T > To)]];

Ka = Simplify[elnKa];
z1 = 1 +  $\frac{P}{RT}$  *  $\left(b_1 - \frac{a_1}{RT^{3/2}}\right)$ ; z2 = 1 +  $\frac{P}{RT}$  *  $\left(b_2 - \frac{a_2}{RT^{3/2}}\right)$ ; z3 = 1 +  $\frac{P}{RT}$  *  $\left(b_3 - \frac{a_3}{RT^{3/2}}\right)$ ;
φ1 = Exp[∫0P  $\frac{z_1 - 1}{P}$  dP]; φ2 = Exp[∫0P  $\frac{z_2 - 1}{P}$  dP]; φ3 = Exp[∫0P  $\frac{z_3 - 1}{P}$  dP];

Kφ = Simplify[ $\frac{\phi_3}{\phi_2 * \phi_1^2}$ ]; Kp = Simplify[Ka * (Kφ)-1 * ϕ-2];

Print["Kp = ", Kp]; Print["ΔrG°(298.15K) = ", (ΔG), " J"];
Print["ΔrH°(298.15K) = ", ΔH, " J"]; Print["ΔrCp = ", ΔCp, " J/mol"];
Print["Kao = ", Kao]; Print["ΔrH° = ", ΔrHx, " J"]; Print["lnKa = ", lnKa];
Print["lnKp = ", lnKp]; Print["Ka = ", Ka]; Print["φ1 = ", φ1];
Print["φ2 = ", φ2]; Print["φ3 = ", φ3]; Print["Kφ = ", Kφ];
Print["Kp = ", Kp];

```

Bu programdan elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmektedir.

$$K_p = \frac{16 (-2 + \xi)^2 \xi^2}{27 (-1 + \xi)^4 P_t^2}$$

$$\Delta_r G^\circ (298.15K) = -32960 \text{ J}$$

$$\Delta_r H^\circ (298.15K) = -92380 \text{ J}$$

$$\Delta_r C_p = -62.382 + 0.062598 T - 0.0000117963 T^2 \text{ J/mol}$$

$$K_{a0} = 594725.$$

$$\Delta_r H^\circ = -76458.9 - 62.382 T + 0.031299 T^2 - 3.9321 \times 10^{-6} T^3 \text{ J}$$

$$\ln K_a = 24.0994 + \frac{9195.85}{T} + 0.00376439 T - 2.3646 \times 10^{-7} T^2 - 7.5028 \text{ Log}[T]$$

$$\ln K_p = 4.69688 + \frac{2.74174 \times 10^6}{T^2} - \frac{6958.89}{T} + 0.00390539 T - 4.72921 \times 10^{-7} T^2$$

$$K_a = \frac{2.92577 \times 10^{10} e^{\frac{9195.85}{T} + 0.00376439 T - 2.3646 \times 10^{-7} T^2}}{T^{7.5028}}$$

$$\phi_1 = e^{\frac{P \left( -\frac{a_1}{T^{3/2} R} + b_1 \right)}{T R}}$$

$$\phi_2 = e^{\frac{P \left( -\frac{a_2}{T^{3/2} R} + b_2 \right)}{T R}}$$

$$\phi_3 = e^{\frac{P \left( -\frac{a_3}{T^{3/2} R} + b_3 \right)}{T R}}$$

$$K_\phi = e^{\frac{P \left( \sum a_1 + a_2 - a_3 - \sum T^{3/2} R b_1 - T^{3/2} R b_2 + T^{3/2} R b_3 \right)}{T^{5/2} R^2}}$$

$$K_p = \frac{3.00335 \times 10^{10} e^{\frac{9195.85}{T} + 0.00376439 T - 2.3646 \times 10^{-7} T^2 + \frac{P \left( -\sum a_1 - a_2 + a_3 + \sum T^{3/2} R b_1 + T^{3/2} R b_2 - T^{3/2} R b_3 \right)}{T^{5/2} R^2}}}{T^{7.5028}}$$

Farklı sabit basınçlarda, sıcaklık değerlerine karşı fugasite sabiti, denge sabiti ve amonyak denge bileşimi Mathematica ile aşdaki program ile hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 3.11- 3.13'de verilmektedir.

In[11]=  $a_1 = 0.1447 \times 10^{-2}$ ;  $b_1 = 18.44 \times 10^{-3}$ ;  $a_2 = 1.551 \times 10^{-2}$ ;  $b_2 = 26.74 \times 10^{-3}$ ;  
 $a_3 = 8.65 \times 10^{-2}$ ;  $b_3 = 25.84 \times 10^{-3}$ ;  $\alpha = 0.083$ ;  $P = 200$ ;

Do[ $\{f[T] = K_\phi, z[T] = K_p,$   
 $GR[T] = \text{FindInstance}[K_p == \frac{16(-2 + \xi)^2 \xi^2}{27(-1 + \xi)^4 P^2} \&\& 0 < \xi < 1, \xi, \text{Reals}],$   
 $B[T] = Y_{MB} /. GR[T]\}, \{T, 300, 600, 50\}$ ];

TableForm[ $\{$   
 $\{f[300], z[300], B[300]\}, \{f[350], z[350], B[350]\},$   
 $\{f[400], z[400], B[400]\}, \{f[450], z[450], B[450]\},$   
 $\{f[500], z[500], B[500]\}, \{f[550], z[550], B[550]\},$   
 $\{f[600], z[600], B[600]\},$   
 TableHeadings ->  
 $\{{"300K"}, {"350K"}, {"400K"}, {"450K"}, {"500K"}, {"550K"}, {"600K"},$   
 $\{ "K_\phi", "K_p (\text{bar}^{-2})", "Y_{MB}" \} \}$

P = 300;

Do[ $\{f[T] = K_\phi, z[T] = K_p,$   
 $GR[T] = \text{FindInstance}[K_p == -\frac{(3 - 2\xi)^2 \xi}{4(-1 + \xi)^3 P^2} \&\& 0 < \xi < 1, \xi, \text{Reals}],$   
 $B[T] = Y_{MB} /. GR[T]\}, \{T, 100, 600, 50\}$ ];

TableForm[ $\{$   
 $\{f[300], z[300], B[300]\}, \{f[350], z[350], B[350]\},$   
 $\{f[400], z[400], B[400]\}, \{f[450], z[450], B[450]\},$   
 $\{f[500], z[500], B[500]\}, \{f[550], z[550], B[550]\},$   
 $\{f[600], z[600], B[600]\},$   
 TableHeadings ->  
 $\{{"300K"}, {"350K"}, {"400K"}, {"450K"}, {"500K"}, {"550K"}, {"600K"},$   
 $\{ "K_\phi", "K_p (\text{bar}^{-2})", "Y_{MB}" \} \}$

P = 400;

Do[ $\{f[T] = K_\phi, z[T] = K_p,$   
 $GR[T] = \text{FindInstance}[K_p == -\frac{(3 - 2\xi)^2 \xi}{4(-1 + \xi)^3 P^2} \&\& 0 < \xi < 1, \xi, \text{Reals}],$   
 $B[T] = Y_{MB} /. GR[T]\}, \{T, 100, 600, 50\}$ ];

TableForm[ $\{$   
 $\{f[300], z[300], B[300]\}, \{f[350], z[350], B[350]\},$   
 $\{f[400], z[400], B[400]\}, \{f[450], z[450], B[450]\},$   
 $\{f[500], z[500], B[500]\}, \{f[550], z[550], B[550]\},$   
 $\{f[600], z[600], B[600]\},$   
 TableHeadings ->  
 $\{{"300K"}, {"350K"}, {"400K"}, {"450K"}, {"500K"}, {"550K"}, {"600K"},$   
 $\{ "K_\phi", "K_p (\text{bar}^{-2})", "Y_{MB}" \} \}$

Tablo 3.11. Basınç P=200 bar' da sıcaklığa bağlı  $K_\phi$ ,  $K_p$  ve  $y_{NH_3}$  değerleri

Out[13]/TableForm=

	$K_\phi$	$K_p$ (bar <sup>-2</sup> )	$y_{NH_3}$
300K	0.737328	657921.	0.995653
350K	0.770307	2975.25	0.98334
400K	0.795959	47.3983	0.953816
450K	0.816472	1.77395	0.89811
500K	0.833246	0.121948	0.810918
550K	0.847217	0.0131406	0.694572
600K	0.85903	0.0019944	0.560442

Tablo 3.12. Basınç P=300 bar' da sıcaklığa bağlı  $K_\phi$ ,  $K_p$  ve  $y_{NH_3}$  değerleri

Out[15]/TableForm=

	$K_\phi$	$K_p$ (bar <sup>-2</sup> )	$y_{NH_3}$
300K	0.633128	766202.	0.999693
350K	0.676077	3389.93	0.998128
400K	0.710126	53.1273	0.992521
450K	0.737755	1.96323	0.97755
500K	0.760607	0.133594	0.945046
550K	0.779815	0.0142764	0.88451
600K	0.796183	0.00215183	0.784964

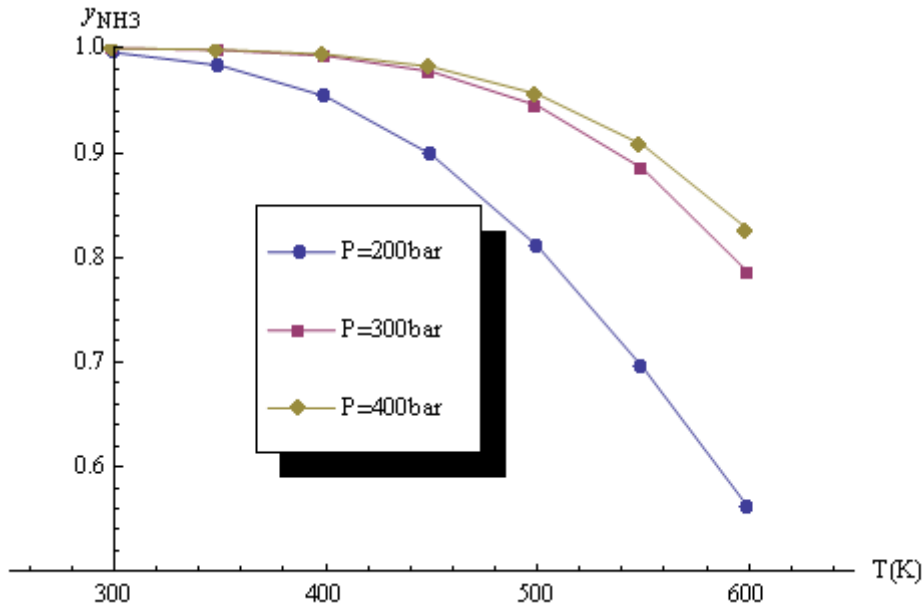
Tablo 3.13. Basınç P=400 bar' da sıcaklığa bağlı  $K_\phi$ ,  $K_p$  ve  $y_{NH_3}$  değerleri

Out[17]/TableForm=

	$K_\phi$	$K_p$ (bar <sup>-2</sup> )	$y_{NH_3}$
300K	0.543653	892304.	0.999759
350K	0.593373	3862.42	0.998521
400K	0.63355	59.5488	0.994057
450K	0.666626	2.1727	0.982083
500K	0.694299	0.146353	0.955983
550K	0.717776	0.0155103	0.907147
600K	0.737933	0.00232169	0.826145

Tablo 3.11-3.13'da elde edilen veriler göre sabit basınçlarda, sıcaklığa karşı çizilen amonyak denge bileşimi Şekil 3.9'de görülmektedir.





Şekil 3.9. Dengedeki amonyak bileşiminin sabit basınçlarda sıcaklıkla değişimi

Sekil 3.9’de görüldüğü gibi, sabit basınçta, sıcaklığın artmasıyla amonyağın dengedeki bileşimi ( $y_{NH_3}$ ), azalmaktadır. Buna karşılık sabit bir sıcaklıkta, basıncın artmasıyla dengedeki amonyak bileşimi artmaktadır. Bu durum, söz konusu amonyak sentezi için, Le Chatelier prensibi ile uyum halindedir.

### 3.3.5. Metanol sentezi

Metanol, ilk olarak odunun damıtılmasıyla elde edilmiştir. Endüstride, karbon monoksit ve hidrojenin reaksiyonundan elde edilir ve denklem (3.28) ile ifade edilir [11].



Bu reaksiyon için denge sabiti  $K_p$ , denklem (3.29)’deki gibi verilir.

$$K_p = \frac{(P_{CH_3OH})}{(P_{CO})(P_{H_2})^2} \quad (3.29)$$

Stokiyometrik olarak alınan besleme gaz karışımında, dengedeki reaksiyon miktarı veya reaksiyonun ilerleme derecesi  $\xi$  olsun. Dengedeki mol miktarları, mol kesirleri ve kısmi basınçlar Tablo 3.14’de verilmektedir.

Tablo 3.14. Metanol sentezi denge miktarları

	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Başlangıç mol miktarı, mol	1	2	-
Değişim, mol	$-\xi$	$-2\xi$	$\xi$
Dengedeki mol miktarı, mol	$1-\xi$	$2-2\xi$	$\xi$
Dengedeki mol kesri	$\frac{1-\xi}{3-2\xi}$	$\frac{2-2\xi}{3-2\xi}$	$\frac{\xi}{3-2\xi}$
Kısmi basınçlar	$\frac{1-\xi}{3-2\xi} P$	$\frac{2-2\xi}{3-2\xi} P$	$\frac{\xi}{3-2\xi} P$

Karbon monoksit, hidrojen ve metanol gazlarına ait standart oluşum entalpileri ve Gibbs serbest enerjileri Tablo 3.15’de verilmiştir.

Tablo 3.15. İlgili gazlara ait standart oluşum entalpileri ve Gibbs serbest enerjileri [9]

Gaz	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
$\Delta_f G^\circ$ (J/mol)	-137168	0.0	-161960
$\Delta_f H^\circ$ (J/mol)	-110520	0.0	-200660

Amonyak sentezi için molar ısı kapasitesi ( $C_{pm}$ ), denklem (3.26) ile verilmektedir. Karbon monoksit, hidrojen ve metanol gazlarının sabit basınçta molar ısı kapasitelerinin a, b ve c değerleri Tablo 3.16’de verilmiştir.

Tablo 3.16. İlgili gazların sabit basınçta molar ısı kapasitelerinin a, b ve c sabitleri [9]

Gaz	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
<i>a</i>	26.86	29.066	18.4
<i>b</i> × 10 <sup>3</sup>	6.97	-0.836	101.6
<i>c</i> × 10 <sup>7</sup>	-8.20	20.113	-185.3

Karbon monoksit, hidrojen ve metanol gazlarına ait Redlich-Kwong sabitleri (a ve b), Tablo 3.17’de verilmiştir.

Tablo 3.17. İlgili gazların Redlich-Kwong sabitleri [9]

Gaz	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH
<i>a</i> , (bar L <sup>2</sup> / mol <sup>2</sup> K <sup>1/2</sup> )	17.32	1.447	144.49
<i>b</i> × 10 <sup>3</sup> , (L/mol)	27.22	18.44	0.0304

Dengedeki miktarlar, Mathematica yardımıyla aşağıdaki program ile edilmiştir.

```

ln[1]:= ϕ = 0.987; To = 298.15; R = 8.3145; aCO = 26.86; aH2 = 29.066; aCH3OH = 18.4;
bcO = 6.97 * 10-3; bH2 = -0.836 * 10-3; bCH3OH = 101.6 * 10-3; cCO = -8.20 * 10-7;
cH2 = 20.113 * 10-7; cCH3OH = -185.3 * 10-7; n1 = (1 - ξ); n2 = (2 - 2 ξ);

n3 = ξ; nt = Simplify[ntot = ∑i=13 ni]; YCO =  $\frac{n_1}{n_t}$ ; YH2 =  $\frac{n_2}{n_t}$ ; YCH3OH =  $\frac{n_3}{n_t}$ ;

PCO = YCO * Pt; PH2 = YH2 * Pt; PCH3OH = YCH3OH * Pt;

Kp = Simplify[κ =  $\frac{P_{CH_3OH}}{(P_{H_2})^2 P_{CO}}$ ]; v1 = -1; v2 = -2; v3 = 1;

(G°)1 = -137168; (G°)2 = 0; (G°)3 = -161960; (H)1 = -110520; (H)2 = 0;

(H)3 = -200660; (ΔG) = ∑i=13 vi (G°)i; Kao = e $-\frac{(\Delta G)}{R * T_0}$ ; Kpo = Kao *  $\frac{1}{(\phi)^2}$ ; ΔH = ∑i=13 vi (H)i;

{Cp1, Cp2, Cp3} = {aCO, aH2, aCH3OH} + {bcO, bH2, bCH3OH} * T +
{cCO, cH2, cCH3OH} * T2;

ΔCp = Expand[∑i=13 vi * Cpi]; ΔHT = ΔH + ∫ToT ΔCp dT;

lnKa =
Expand[Log[Kao] +  $\frac{1}{R}$  * Integrate[ $\frac{\Delta H_T}{T^2}$ , {T, To, T}, Assumptions → (T > To)]];

lnKp =
Expand[Log[Kpo] +  $\frac{1}{R}$  * Integrate[ $\frac{\Delta H_T}{T^2}$ , {Ti, To, T}, Assumptions → (T > To)]];

Ka = Simplify[elnKa];

z1 = 1 +  $\frac{P}{RT}$  * (b1 -  $\frac{a_1}{RT^{3/2}}$ ); z2 = 1 +  $\frac{P}{RT}$  * (b2 -  $\frac{a_2}{RT^{3/2}}$ ); z3 = 1 +  $\frac{P}{RT}$  * (b3 -  $\frac{a_3}{RT^{3/2}}$ );

φ1 = Exp[∫0P  $\frac{z_1 - 1}{P}$  dP]; φ2 = Exp[∫0P  $\frac{z_2 - 1}{P}$  dP]; φ3 = Exp[∫0P  $\frac{z_3 - 1}{P}$  dP];

Kφ = Simplify[ $\frac{\phi_3}{\phi_2 * \phi_1^2}$ ];

Kp = Simplify[Ka * (Kφ)-1 * ϕ-2];

Print["Kp = ", Kp]; Print["ΔrG°(298.15K) = ", (ΔG), " J"];
Print["ΔrH°(298.15K) = ", ΔH, " J"]; Print["ΔrCp = ", ΔCp, " J/mol"];
Print["Ka = ", Kao]; Print["ΔrH° = ", ΔHT]; Print["lnKa = ", lnKa];
Print["lnKp = ", lnKp]; Print["Ka = ", Ka]; Print["φ1 = ", φ1];
Print["φ2 = ", φ2]; Print["φ3 = ", φ3]; Print["Kφ = ", Kφ];
Print["Kp = ", Kp];

```

Bu programdan elde edilen sonuçlar aşağıda gösterilmektedir.

$$K_p = - \frac{(3 - 2 \xi)^2 \xi}{4 (-1 + \xi)^3 P_t^2}$$

$$\Delta_r G^\circ (298.15K) = -24792 \text{ J}$$

$$\Delta_r H^\circ (298.15K) = -90140 \text{ J}$$

$$\Delta_r C_p = -66.592 + 0.096302 T - 0.0000217326 T^2 \text{ J/mol}$$

$$K_{a0} = 22047.1$$

$$\Delta_r H^\circ = -74373.9 - 66.592 T + 0.048151 T^2 - 7.2442 \times 10^{-6} T^3$$

$$\ln K_a = 23.9439 + \frac{8945.08}{T} + 0.00579121 T - 4.35637 \times 10^{-7} T^2 - 8.00914 \text{ Log}[T]$$

$$\ln K_p = 0.291316 + \frac{2.66698 \times 10^6}{T^2} - \frac{6557.16}{T} + 0.00605098 T - 8.71273 \times 10^{-7} T^2$$

$$K_a = \frac{2.50441 \times 10^{10} e^{\frac{8945.08}{T} + 0.00579121 T - 4.35637 \times 10^{-7} T^2}}{T^{8.00914}}$$

$$\phi_1 = e^{\frac{P \left( -\frac{a_1}{T^{3/2} R} + b_1 \right)}{T R}}$$

$$\phi_2 = e^{\frac{P \left( -\frac{a_2}{T^{3/2} R} + b_2 \right)}{T R}}$$

$$\phi_3 = e^{\frac{P \left( -\frac{a_3}{T^{3/2} R} + b_3 \right)}{T R}}$$

$$K_\phi = e^{\frac{P \left( \xi a_1 + a_2 - a_3 - \xi T^{3/2} R b_1 - T^{3/2} R b_2 + T^{3/2} R b_3 \right)}{T^{5/2} R^2}}$$

$$K_p =$$

$$\frac{2.57082 \times 10^{10} e^{\frac{8945.08}{T} + 0.00579121 T - 4.35637 \times 10^{-7} T^2} \cdot \frac{P \left( -\xi a_1 - a_2 + a_3 + \xi T^{3/2} R b_1 + T^{3/2} R b_2 - T^{3/2} R b_3 \right)}{T^{5/2} R^2}}{T^{8.00914}}$$

Farklı sabit basınçlarda, sıcaklık değerlerine karşı fugasite sabiti, denge sabiti ve metanol denge bileşimi Mathematica ile aşağıdaki programla hesaplanmıştır. Elde edilen değerler Tablo 3.18- 3.20'de verilmektedir.

```
In[13]:= a1 = 1.447; b1 = 18.44 * 10^-3; a2 = 17.32; b2 = 27.22 * 10^-3; a3 = 144.491;
b3 = 0.0304 * 10^-3; P = 100; R = 0.083;
```

```
Do[{f[T] = Kφ, z[T] = Kp,
```

```
GR[T] = FindInstance[Kp == - (3 - 2 ξ)2 ξ / (4 (-1 + ξ)3 P2), ξ, Reals],
```

```
B[T] = YCH3OH /. GR[T]], {T, 100, 600, 50}];
```

```
TableForm[{
```

```
{f[300], z[300], B[300]}, {f[350], z[350], B[350]},
```

```
{f[400], z[400], B[400]}, {f[450], z[450], B[450]},
```

```
{f[500], z[500], B[500]}, {f[550], z[550], B[550]},
```

```
{f[600], z[600], B[600]}],
```

```
TableHeadings ->
```

```
{ "300K", "350K", "400K", "450K", "500K", "550K", "600K" },
```

```
{ "Kφ", "Kp (bar-2)", "YCH3OH" }]
```

```
P = 200;
```

```
Do[{f[T] = Kφ, z[T] = Kp,
```

```
GR[T] = FindInstance[Kp == - (3 - 2 ξ)2 ξ / (4 (-1 + ξ)3 P2), ξ, Reals],
```

```
B[T] = YCH3OH /. GR[T]], {T, 100, 600, 50}];
```

```
TableForm[{
```

```
{f[300], z[300], B[300]}, {f[350], z[350], B[350]},
```

```
{f[400], z[400], B[400]}, {f[450], z[450], B[450]},
```

```
{f[500], z[500], B[500]}, {f[550], z[550], B[550]},
```

```
{f[600], z[600], B[600]}],
```

```
TableHeadings ->
```

```
{ "300K", "350K", "400K", "450K", "500K", "550K", "600K" },
```

```
{ "Kφ", "Kp (bar-2)", "YCH3OH" }]
```

```
P = 300;
```

```
Do[{f[T] = Kφ, z[T] = Kp,
```

```
GR[T] = FindInstance[Kp == - (3 - 2 ξ)2 ξ / (4 (-1 + ξ)3 P2), ξ, Reals],
```

```
B[T] = YCH3OH /. GR[T]], {T, 100, 600, 50}];
```

```
TableForm[{
```

```
{f[300], z[300], B[300]}, {f[350], z[350], B[350]},
```

```
{f[400], z[400], B[400]}, {f[450], z[450], B[450]},
```

```
{f[500], z[500], B[500]}, {f[550], z[550], B[550]},
```

```
{f[600], z[600], B[600]}],
```

```
TableHeadings ->
```

```
{ "300K", "350K", "400K", "450K", "500K", "550K", "600K" },
```

```
{ "Kφ", "Kp (bar-2)", "YCH3OH" }]
```

Tablo 3.18. Basınç P=100 bar' da sıcaklığa bağlı  $K_\phi$ ,  $K_P$  ve  $y_{CH_3OH}$  değerleri

Out[14]/TableForm=

	$K_\phi$	$K_P$ (bar <sup>-2</sup> )	$y_{CH_3OH}$
300K	0.24303	74410.4	0.997916
350K	0.365053	268.196	0.986459
400K	0.469199	3.85671	0.945106
450K	0.5535	0.139114	0.840248
500K	0.620585	0.00956506	0.643272
550K	0.673923	0.00105403	0.377207
600K	0.716605	0.000165882	0.150602

Tablo 3.19. Basınç P=200 bar' da sıcaklığa bağlı  $K_\phi$ ,  $K_P$  ve  $y_{CH_3OH}$  değerleri

Out[16]/TableForm=

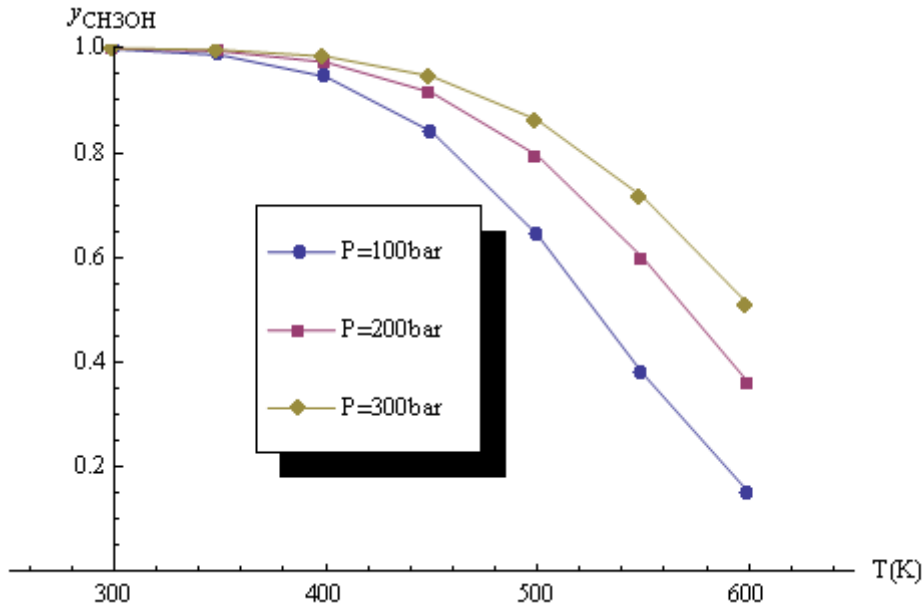
	$K_\phi$	$K_P$ (bar <sup>-2</sup> )	$y_{CH_3OH}$
300K	0.0590637	306178.	0.99918
350K	0.133264	734.677	0.993888
400K	0.220148	8.21977	0.972868
450K	0.306362	0.251335	0.91499
500K	0.385126	0.015413	0.794352
550K	0.454173	0.00156402	0.59875
600K	0.513523	0.000231483	0.35985

Tablo 3.20. Basınç P=300 bar' da sıcaklığa bağlı  $K_\phi$ ,  $K_P$  ve  $y_{CH_3OH}$  değerleri

Out[18]/TableForm=

	$K_\phi$	$K_P$ (bar <sup>-2</sup> )	$y_{CH_3OH}$
300K	0.0143543	$1.25983 \times 10^6$	0.99961
350K	0.0486484	2012.52	0.996664
400K	0.103293	17.5187	0.98385
450K	0.169571	0.454084	0.946137
500K	0.239003	0.0248362	0.862417
550K	0.306078	0.00232077	0.715154
600K	0.367993	0.000323028	0.509201

Tablo 3.18-3.20'de elde edilen veriler göre sabit basınçlarda, sıcaklığa karşı çizilen metanol denge bileşimi Şekil 3.10'da görülmektedir.



Şekil 3.10. Dengedeki metanol bileşiminin sabit basınçlarda sıcaklıkla değişimi

Şekil 3.10’da görüldüğü gibi, sabit basınçta, sıcaklığın artmasıyla metanolün dengedeki bileşimi ( $y_{CH_3OH}$ ), azalmaktadır. Buna karşılık sabit bir sıcaklıkta, basıncın artmasıyla dengedeki metanol bileşimi artmaktadır. Bu durum, söz konusu metanol sentezi için, Le Chatelier prensibi ile uyum halindedir.

### 3.4. Adyabatik Alev Sıcaklığının Hesaplanması

Bir yakıtın, hava veya oksijen içerisinde adyabatik şartlarda yakılması sırasında erişilen sıcaklığa teorik (adyabatik) alev sıcaklığı denir [12]. Adyabatik alev sıcaklığı, bir yanma işlemi sonunda elde edilebilecek maksimum sıcaklıktır ve teorik hava miktarı ile tam yanmada adyabatik alev sıcaklığı maksimum olur [13].

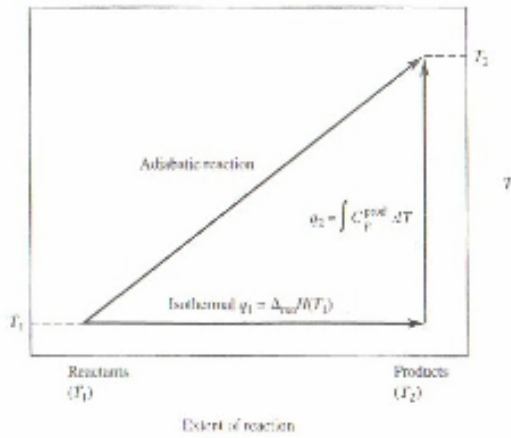
Gaz, sıvı ve toz edilmiş katı yakıtların hava veya saf oksijen içinde yakılmaları sırasında erişilen sıcaklık, reaksiyon sıcaklığından hesaplanabilir [13]. Şekil 3.10’da diyagramdan görüldüğü gibi, proses denklem (3.30) ve (3.31)’deki gibi iki adımda analiz edilir [14].



1.  $T_1$  sıcaklığındaki izotermal reaksiyon:  $q_1 = \Delta_r H^o$  (3.30)

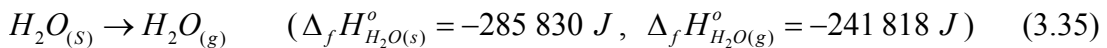
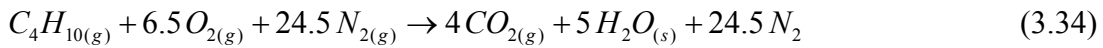
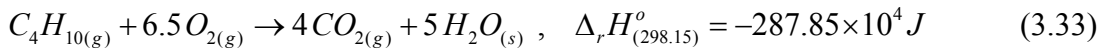
2. Ürünlerin ısıtılması:  $q_2 = \int_{T_1}^{T_2} C_{P_{ürünler}} dT$  (3.31)

Net adyabatik reaksiyon:  $\Delta_r H^o + \int_{T_1}^{T_2} C_{P_{ürünler}} dT = 0$  (3.32)



Şekil 3.11. Adyabatik reaksiyon diyagramı

n-Bütan gazının saf oksijen ile yanma reaksiyonu denklem (3.33)'deki gibidir. Havadaki azot ve oksijen arasındaki oran (%21 oksijen ve %79 azot),  $N_2 / O_2 = 3.76$  olduğu göz önünde bulundurularak, n-bütanın hava ile yanma reaksiyonu ise denklem (3.34)'deki gibi verilir.



n-Bütan gazının yanma reaksiyonu için molar ısı kapasiteleri denklem (3.36) ile hesaplanmıştır ve molar ısı kapasitelerinin a, b, c ve d sabitleri Tablo 3.21'de verilmiştir.

$$C_{pm} = a + bT + cT^2 + \frac{d}{T^2} \quad (3.36)$$

$C_{pm}$  : molar ısı kapasitesi ( $J K^{-1} mol^{-1}$ ), T: sıcaklık (K)

Tablo 3.21. İlgili gazların sabit basınçta molar ısı kapasitelerinin a, b, c ve d sabitleri [9]

Gaz	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
a	41.58	25.79	26.06
$b \times 10^3$	15.6	8.09	17.7
$c \times 10^6$	-2.95	-1.46	-2.63
$d \times 10^{-5}$	-7.97	0.88	2.2

n-Bütan gazının saf oksijen ve hava ile yakılması sonucu elde edilen adyabatik alev sıcaklığı Mathematica ile aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

```

In[1]:= To = 298.15; aCO2 = 41.58; aH2O = 26.06; aN2 = 25.79; bCO2 = 15.6 * 10^-3;
bH2O = 17.7 * 10^-3; bN2 = 8.09 * 10^-3; cCO2 = -2.95 * 10^-6; cH2O = -2.63 * 10^-6;
cN2 = -1.46 * 10^-6; dCO2 = -7.97 * 10^5; dH2O = 2.2 * 10^5; dN2 = 0.88 * 10^5;
ΔHfgas = -241818; ΔHfsivl = -285830; ΔHc = -287.85 * 10^4; ΔH1 = 5 * ΔHfgas - 5 * ΔHfsivl;
Print["ΔrH°H2O = ", ΔH1, " J"];
{Cp1, Cp2, Cp3} = {aCO2, aH2O, aN2} + {bCO2, bH2O, bN2} * T + {cCO2, cH2O, cN2} * T^2 +
{dCO2, dH2O, dN2} * 1/T^2; Print["CpCO2 = ", Cp1]; Print["CpH2O = ", Cp2];
Print["CpN2 = ", Cp3]; (Cpürünler)1 = Simplify[4 * Cp1 + 5 * Cp2];
Print["(ΔrCpürünler)saf O2 = ", (Cpürünler)1];
(Cpürün)2 = Simplify[4 * Cp1 + 5 * Cp2 + 24.5 * Cp3];
Print["(ΔrCpürünler)hava = ", (Cpürün)2];
ΔHr1 =
Expand[ΔH1 + ΔHc + Integrate[(Cpürünler)1, {T, To, T}, Assumptions -> {T > To}]];
Print["(ΔrH)°saf O2 = ", ΔHr1];
ΔHr2 =
Expand[ΔH1 + ΔHc + Integrate[(Cpürün)2, {T, To, T}, Assumptions -> {T > To}]];
Print["(ΔrH)°hava = ", ΔHr2];
FindInstance[ΔHr1 == 0 && To < T < 6500, T] /. {T -> T " (saf O2 ile yanma)"}
FindInstance[ΔHr2 == 0 && To < T < 2500, T] /. {T -> T " (hava ile yanma)"}

```

$$\Delta_r H^\circ_{\text{H}_2\text{O}} = 220\,060 \text{ J}$$

$$C_{p\text{CO}_2} = 41.58 - \frac{797\,000.}{T^2} + 0.0156 T - 2.95 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{p\text{H}_2\text{O}} = 26.06 + \frac{220\,000.}{T^2} + 0.0177 T - 2.63 \times 10^{-6} T^2$$

$$C_{p\text{N}_2} = 25.79 + \frac{88\,000.}{T^2} + 0.00809 T - 1.46 \times 10^{-6} T^2$$

$$(\Delta_r C_{p\text{ürünler}})_{\text{saf O}_2} = 296.62 - \frac{2.088 \times 10^6}{T^2} + 0.1509 T - 0.00002495 T^2$$

$$(\Delta_r C_{p\text{ürünler}})_{\text{hava}} = 928.475 + \frac{68\,000.}{T^2} + 0.349105 T - 0.00006072 T^2$$

$$(\Delta_r H)^\circ_{\text{saf O}_2} = -2.76037 \times 10^6 + \frac{2.088 \times 10^6}{T} + 296.62 T + 0.07545 T^2 - 8.31667 \times 10^{-6} T^3$$

$$(\Delta_r H)^\circ_{\text{hava}} = -2.95002 \times 10^6 - \frac{68\,000.}{T} + 928.475 T + 0.174553 T^2 - 0.00002024 T^3$$

Out[1]= {{{saf O<sub>2</sub> ile yanma} T → 6210.22}}

Out[2]= {{{hava ile yanma} T → 2397.23}}

n-Bütanın saf oksijen ve hava ile yakılmasından elde edilen sonuçlar Tablo 3.22’de verilmektedir.

Tablo 3.22. n-Bütanın saf oksijen ve hava ile yakılmasından elde edilen adyabatik alev sıcaklıkları

Yakıt	Adyabatik alev sıcaklığı, T (K)			
	Saf oksijen		Hava	
	Hesaplanan değer	Deneysel değer	Hesaplanan değer	Deneysel değer
n-Bütan	6210	3373	2397	2243

Tablo 3.22’den görüldüğü gibi, n-bütanın hava ile yakılmasından elde edilen sıcaklık 2397 K olup, deneysel değer ise 2243 K olarak bulunmuştur. Bu suretle, hesaplanan adyabatik alev sıcaklığı makul bir sıcaklıktır denebilir. Ancak, n-bütanın saf oksijenle yakılmasından elde edilen sıcaklık ise 6210 K olup bu değer deneysel değer olan 3373 K’den oldukça yüksektir. Bunun muhtemel sebebi, yüksek sıcaklıklarda

yanma ürünleri parçalanmakta, yeni ürünler oluşmakta ve yanma gazlarının toplam ısı kapasitesi artarak adyabatik alev sıcaklığı düşmektedir.

## BÖLÜM 4. KİMYASAL KİNETİK

Başlangıçtan denge konumuna ulaşılan kadar geçen süre içinde bir kimyasal reaksiyonun hızı, bu hızın hangi niceliklere nasıl bağlı olduğu, hızın değiştirilmesi için yapılması gereken işlemler ve reaksiyonun izlediği yol kimyasal kinetik içinde incelenir [15].

Bu bölümde, reaksiyon hızı ve integre edilmiş hız kanunu, ters, paralel, ardışık reaksiyonlar ve Michaelis-Menten mekanizması, Mathematica programı ile incelenmiştir.

### 4.1. Reaksiyon Hızı ve Hız Kanunu

Kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyon hızı, bir reaksiyona giren maddenin ya da ürünün konsantrasyonunun zamana göre nasıl değiştiğini gösterir.



şeklindeki bir reaksiyonun hızı aşağıdaki gibi ifade edilir [16].

$$\text{Reaksiyon hızı} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m [B]^n \dots \quad (4.2)$$

Hız kanunu bir diferansiyel denklemdir ve bu denklem matematiksel yoldan çözülerek integre edilmiş hız denklemi bulunur [16].

#### 4.1.1. Birinci mertebeden reaksiyonlar

$A \rightarrow \text{ürünler}$  reaksiyonunda, reaksiyona giren maddenin başlangıç konsantrasyonu  $[A]_0 = A_0$  ve herhangi bir  $t$  anındaki konsantrasyonu  $[A]$  olduğuna göre reaksiyon hız kanunu (4.3)'deki gibi yazılır.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad (4.3)$$

Reaksiyon hız kanununun integrali alınarak integre edilmiş hız denklemi Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak denklem (4.4)'deki gibi bulunur.

$$\begin{aligned} \text{In[1]:= Integrate}\left[\frac{1}{A}, \{A, A_0, A\}, \text{Assumptions} \rightarrow \{0 < A_0, A > A_0\}\right] &== -\int_0^t k \, dt \\ \text{Out[1]= Log}\left[\frac{A}{A_0}\right] &== -k \, t \end{aligned} \quad (4.4)$$

Denklem (4.4)'de elde edilen sonuca göre birinci mertebeden bir reaksiyonda, reaksiyona giren maddenin zamana bağlı konsantrasyonlarını veren ifade aşağıdaki gibidir.

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (4.5)$$

Reaksiyona giren maddenin başlangıç konsantrasyonunun yarıya düşmesi için geçen zaman yarılanma süresi ( $t_{1/2}$ ) olarak adlandırılır [17]. Birinci mertebeden bir reaksiyonda  $t \rightarrow t_{1/2}$  olduğunda  $[A] = [A]_0 / 2$  ve yarılanma süresi Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak denklem (4.6)'deki gibi bulunur.

$$\begin{aligned} \text{In[2]:= B = Solve}\left[\text{Integrate}\left[\frac{1}{A}, \{A, A_0, A\}, \text{Assumptions} \rightarrow \{0 < A_0, A > A_0\}\right] &== \right. \\ & \left. -\int_0^t k \, dt, t\right]; B = \text{Simplify}[B /. \{t \rightarrow t_{1/2}, A \rightarrow A_0 / 2\}] \\ \text{Out[2]= } \left\{ \left\{ t_{1/2} \rightarrow \frac{\text{Log}[2]}{k} \right\} \right\} \end{aligned} \quad (4.6)$$

#### 4.1.2. n. mertebeden reaksiyonlar



Denklem (4.7)'deki gibi gösterilen n. mertebeden bir reaksiyonun hız kanunu denklem (4.8)'de verilmektedir.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^n \quad (4.8)$$

$t=0$  anında  $[A]=[A]_0$  başlangıç şartlarında, n. mertebeden bir reaksiyonun integre edilmiş hız denklemi, denklem (4.8)' in matematiksel çözümü ile bulunur. Denklem (4.9)'da Mathematica ile aşağıdaki programa kullanılarak elde edilmiş n. mertebeden bir reaksiyonun integre edilmiş hız denklemi verilmektedir.

$$\begin{aligned} \text{In[3]= Integrate}\left[\frac{1}{a A^n}, \{A, A_0, A\}, \right. \\ \left. \text{Assumptions} \rightarrow \{0 < A_0, A > A_0, n \neq 1\}\right] == -\int_0^t k dt \\ \text{Out[3]= } \frac{A^{1-n} - A_0^{1-n}}{a - a n} == -k t \end{aligned} \quad (4.9)$$

$t \rightarrow t_{1/2}$  olduğunda  $[A]=[A]_0/2$  olur ve n. mertebeden bir reaksiyonun yarılanma süresi Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak denklem (4.10)'daki gibi bulunur.

$$\begin{aligned} \text{In[4]=} \\ \text{B = Solve}\left[\text{Integrate}\left[\frac{1}{a A^n}, \{A, A_0, A\}, \text{Assumptions} \rightarrow \{0 < A_0, A > A_0, n \neq 1\}\right] == \right. \\ \left. -\int_0^t k dt, t\right]; \text{B = Simplify}\left[\text{B} /. \{t \rightarrow t_{1/2}, A \rightarrow A_0 / 2\}\right] \\ \text{Out[4]= } \left\{ \left\{ t_{1/2} \rightarrow \frac{(-2 + 2^n) A_0^{1-n}}{2 a k (-1 + n)} \right\} \right\} \end{aligned} \quad (4.10)$$

### 4.1.3. Değişik mertebelerden reaksiyonlar

a)  $A + B \rightarrow \text{ürünler}$  şeklindeki 2. mertebeden reaksiyonlar

Denklem (4.11)'deki gibi verilen ikinci mertebeden bir reaksiyonda,  $t = 0$  anında  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = b$  dir. Herhangi bir  $t$  anında ise  $[A] = a-x$  ve  $[B] = b-x$  olduğuna göre, reaksiyon hız kanunu, denklem (4.12)'deki gibi ifade edilir.



$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] = k(a-x)(b-x) \quad (4.12)$$

Reaksiyon hız kanununun matematiksel çözümü ile integre edilmiş hız denklemi, denklem (4.13)'deki gibi Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak çözülür.

$$\begin{aligned} \text{In[5]:= Integrate}\left[\frac{1}{(a-x)(b-x)}, \{x, 0, x\}, \right. \\ \left. \text{Assumptions} \rightarrow \{a > 0, b > 0, a > x, b > x, x > 0\}\right] == -\int_0^x k \, dt \\ \text{Out[5]=} \frac{\text{Log}\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right]}{a-b} == -k \, t \end{aligned} \quad (4.13)$$

$a = b$  olduğunda, denklem (4.13)'de elde edilen ifadenin sol tarafında  $0/0$  belirsizlik durumu meydana gelir. Bu durumda sol tarafın,  $a \rightarrow b$  için limiti alınarak Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak çözülür. Sonuçlar denklem (4.14) ve (4.15)'deki gibidir.

$$\begin{aligned} \text{In[6]:= Limit}\left[\frac{\text{Log}\left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)}\right]}{a-b}, b \rightarrow a\right] == k \, t \\ \text{Out[6]=} \frac{x}{a^2 - a \, x} == k \, t \end{aligned} \quad (4.14)$$



In[7]:= `x = a - A; Solve[%, A]`

$$\text{Out[7]} = \left\{ \left\{ A \rightarrow \frac{a}{1 + a k t} \right\} \right\} \quad (4.15)$$

Genellikle denklem (4.15), denklem (4.16) ile verilen şekilde ifade edilir.

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A_0]} + kt \quad (4.16)$$

b)  $2A + B \rightarrow \text{ürünler}$  şeklindeki 3. mertebeden reaksiyonlar

Denklem (4.17)'deki gibi verilen bir reaksiyonda,  $t = 0$  anında  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = b$  olsun.



Herhangi bir  $t$  anında ise  $[A] = a - 2x$  ve  $[B] = b - x$  olduğuna göre, reaksiyon hızı kanunu, denklem (4.18) ile verilir.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B] = k(a - 2x)^2(b - x) \quad (4.18)$$

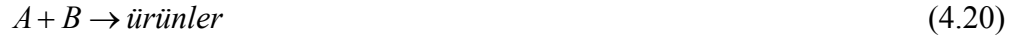
Reaksiyon hız kanununun matematiksel çözümü ile integre edilmiş hız denklemi, denklem (4.19)'deki gibi Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak çözülür.

In[7]:=

$$\begin{aligned} & \text{Simplify}\left[\text{Integrate}\left[\frac{1}{(a - 2x)^2(b - x)}, \{x, 0, x\}, \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \text{Assumptions} \rightarrow \{a > 0, b > 0, a > 2x, b > x, x > 0\}\right]\right] == -\int_0^t k dt \\ \text{Out[7]} = & \frac{-\frac{2(a-2b)x}{a^2-2ax} + \text{Log}\left[\frac{b(a-2x)}{a(b-x)}\right]}{(a-2b)^2} == -k t \end{aligned} \quad (4.19)$$

c)  $A + B \rightarrow \text{ürünler}$  şeklindeki 3/2. mertebeden reaksiyonlar

Denklem (4.20)'daki gibi verilen bir reaksiyonda,  $t = 0$  anında  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = b$  dir.



Herhangi bir  $t$  anında ise  $[A] = a-x$  ve  $[B] = b-x$  olduğuna göre, reaksiyon hızı kanunu, denklem (4.21) ile verilir.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{1/2}[B] = k(a-x)^{1/2}(b-x) \quad (4.21)$$

Reaksiyon hız kanununun matematiksel çözümü ile integre edilmiş hız denklemi, denklem (4.22)'deki gibi elde edilir ve Mathematica ile aşağıdaki gibi çözülür.

In[9]:=

$$\begin{aligned} & \text{Simplify}\left[\text{Integrate}\left[\frac{1}{(a-x)^{1/2}(b-x)}, \{x, 0, x\}, \right. \right. \\ & \quad \left. \left. \text{Assumptions} \rightarrow \{a > 0, b > 0, b > x, a > x, x > 0\}\right]\right] == -\int_0^x k dt \\ & \text{Out[9]=} -\frac{2 \left( \text{ArcTanh}\left[\frac{1}{\sqrt{1-\frac{b}{a}}}\right] - \text{ArcTanh}\left[\frac{1}{\sqrt{\frac{a-b}{a-x}}}\right] \right)}{\sqrt{a-b}} == -k t \end{aligned} \quad (4.22)$$

## 4.2. Birinci Mertebeden Ters Reaksiyonlar

İleri ve geri reaksiyonun birinci mertebeden olduğu en basit iki yönlü yani ters reaksiyon genel olarak denklem (4.23)'daki gibidir [15].



Başlangıçta  $[A]_0 = a$  ve  $[B]_0 = 0$  olduğunda, A ve B konsantasyonlarının zamanla değişimlerini veren eşitlikler denklem (4.24) ve (4.25)'de verilmektedir.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \quad (4.24)$$

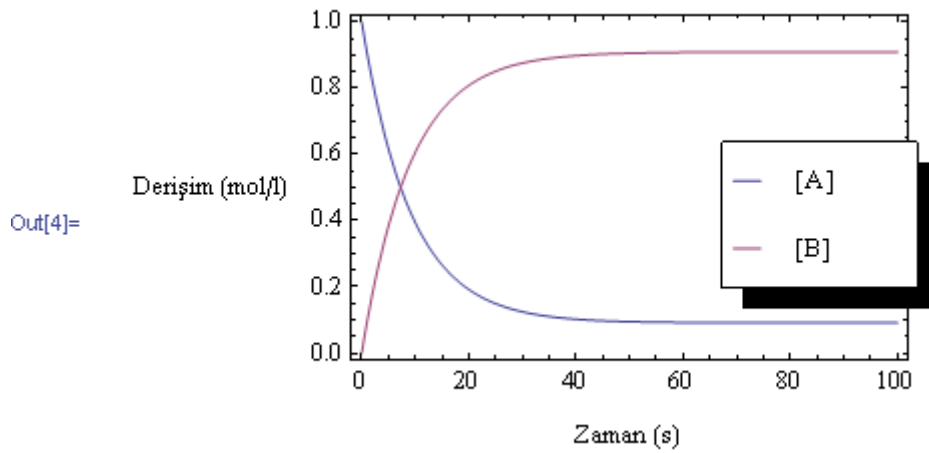
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (4.25)$$

Denklem (4.24) ve (4.25) ile verilen diferansiyel denklemlerinin, başlangıç şartları hesaba katılarak, Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak çözümünden denklem (4.26)'deki zamana bağlı hız denklemleri elde edilir.

```
In[1]:= x =
  Simplify[
    DSolve[{A'[t] == -k1 * A[t] + k2 B[t], A[0] == a,
           B'[t] == k1 * A[t] - k2 B[t], B[0] == 0}, {A[t], B[t]}, t]
  Needs["PlotLegends`"]
  a = 1; k1 = 0.1; k2 = 0.01;
  Plot[{A[t], B[t]} /. x, {t, 0, 100},
    Frame -> True, FrameLabel -> {"Zaman (s)", "Değişim (mol/l)"},
    PlotLegend -> {"[A]", "[B]"}, RotateLabel -> False,
    LegendPosition -> {0.6, -0.2}, LegendSize -> 0.5,
    ImageSize -> {450, 250}]
```

$$\text{Out[1]} = \left\{ \left\{ \begin{aligned} A[t] &\rightarrow \frac{a (e^{-t(k_1+k_2)} k_1 + k_2)}{k_1 + k_2}, \\ B[t] &\rightarrow -\frac{a (-1 + e^{-t(k_1+k_2)}) k_1}{k_1 + k_2} \end{aligned} \right\} \right\} \quad (4.26)$$

[A] ve [B] konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimini veren grafik Mathematica ile Şekil 4.1'deki gibi çizilir.



Şekil 4.1. Ters reaksiyonların konsantrasyon - zaman grafiği ( $[A]_0 = 1 \text{ mol/l}, k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}, k_2 = 0.01 \text{ s}^{-1}$ )

Şekil 4.1'den görüldüğü gibi belli bir zaman sonra [A] ve [B] değerlerinin dengeye geldiği görülmektedir. Elde edilen denklem (4.26)'deki [A] ve [B] eşitliklerinin  $t \rightarrow \infty$  için limitinden, aşığıdaki program ile denklem (4.27)'deki  $[A]_{\text{denge}}$  ve  $[B]_{\text{denge}}$  değerleri bulunur.

```

ln[13]:= A[t] =  $\frac{a (e^{-t(k_1+k_2)} k_1 + k_2)}{k_1 + k_2}$ ; B[t] =  $-\frac{a (-1 + e^{-t(k_1+k_2)}) k_1}{k_1 + k_2}$ ;
Adenge = Limit[A[t], t → Infinity,
Assumptions → {k1 > 0, k2 > 0}];
Bdenge = Limit[B[t], t → Infinity,
Assumptions → {k1 > 0, k2 > 0}]; Print["Adenge = ", Adenge];
Print["Bdenge = ", Bdenge]

```

$$A_{\text{denge}} = \frac{a k_2}{k_1 + k_2}$$

$$B_{\text{denge}} = \frac{a k_1}{k_1 + k_2} \quad (4.27)$$

Ters reaksiyonlar için denge sabiti denklem (4.28)'deki gibi bulunur.

```

ln[15]:= K =  $\frac{B_{\text{denge}}}{A_{\text{denge}}}$ ; Print["K = ", K]

```

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (4.28)$$

### 4.3. Birinci Mertebeden Paralel Reaksiyonlar

Bir maddenin yan yana iki ya da üç maddeye dönüştüğü en basit birinci mertebe paralel reaksiyonu denklem (4.29)'deki gibi verilir [15].



[A], [B] ve [C] maddelerinin konsantrasyonlarının zamanla değişimleri denklem (4.30)-(4.32)'deki diferansiyel denklemler ile ifade edilir.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_2[A] \quad (4.30)$$

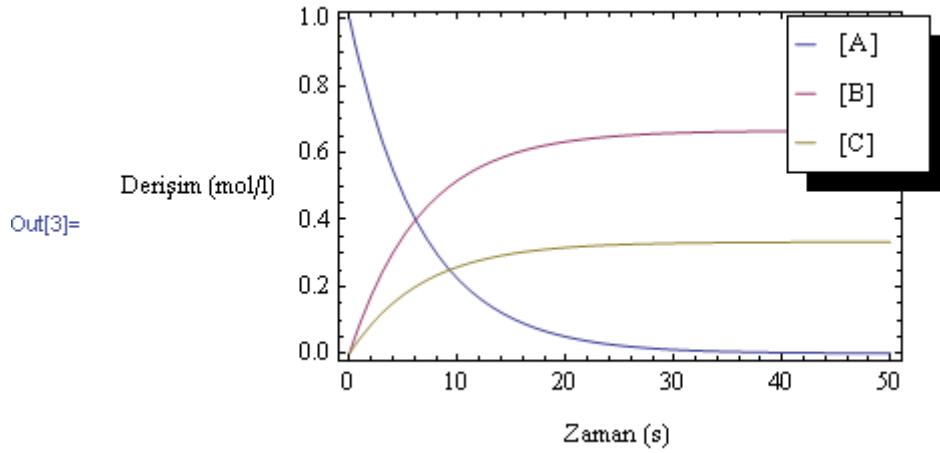
$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] \quad (4.31)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[A] \quad (4.32)$$

$t = 0$  anında,  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = 0$  ve  $[C]_0 = 0$  olduğundan, [A], [B] ve [C] maddelerinin zamana bağlı değişimlerini veren eşitlikler, denklem (4.30)-(4.32)'de verilen diferansiyel denklemlerin çözümünden Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak, denklem (4.33)'daki gibi bulunur ve elde edilen sonuçlar Şekil 4.2'deki gösterilmektedir.

```
In[1]:= x =
Simplify[
DSolve[{A'[t] == -k1 * A[t] - k2 * A[t], A[0] == a, B'[t] == k1 * A[t],
B[0] == 0, C'[t] == k2 * A[t], C[0] == 0}, {A[t], B[t], C[t]}, t]]
Needs["PlotLegends`"]
a = 1; k1 = 0.1; k2 = 0.05;
Plot[{A[t], B[t], C[t]} /. x, {t, 0, 50},
Frame -> True, RotateLabel -> False,
FrameLabel -> {"Zaman (s)", "Değişim (mol/l)"},
PlotLegend -> {"[A]", "[B]", "[C]"}, LegendSize -> 0.6,
LegendPosition -> {0.7, -0.3}, ImageSize -> {450, 250}}
```

$$\text{Out[1]} = \left\{ \left\{ \begin{aligned} [A][t] &\rightarrow a e^{-t(k_1+k_2)}, \\ [B][t] &\rightarrow -\frac{a(-1+e^{-t(k_1+k_2)})k_1}{k_1+k_2}, \\ [C][t] &\rightarrow -\frac{a(-1+e^{-t(k_1+k_2)})k_2}{k_1+k_2} \end{aligned} \right\} \right\} \quad (4.33)$$



Şekil 4.2. Paralel reaksiyonlar ( $[A]_0 = 1 \text{ mol/l}$ ,  $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.05 \text{ s}^{-1}$ )

#### 4.4. Birinci Mertebeden Ardışık Reaksiyonlar

Reaktanların ard arda yeni ürünlere dönüştüğü en basit birinci mertebeden ardışık reaksiyonu denklem (4.34)'de gösterildiği gibidir [15].



$t = 0$  anında,  $[A]_0 = a$ ,  $[B]_0 = 0$  ve  $[C]_0 = 0$  olduğundan,  $[A]$ ,  $[B]$  ve  $[C]$  maddelerinin hız kanunları, denklem (4.35)-(4.37)'deki gibi verilir.

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (4.35)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (4.36)$$

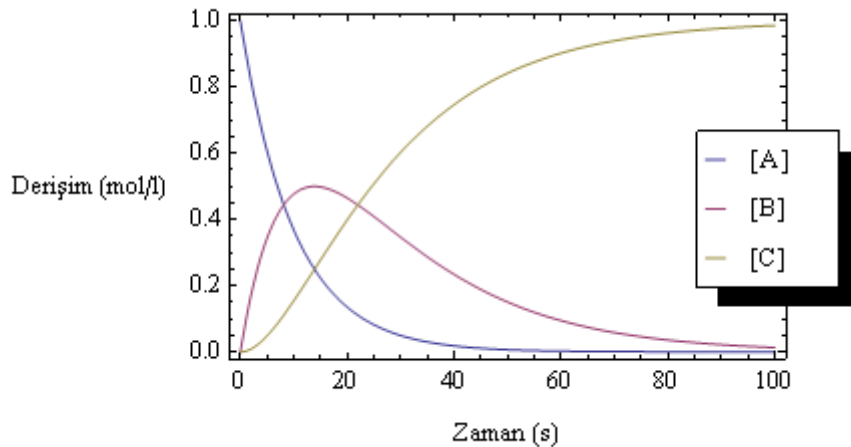
$$\frac{d[C]}{dt} = k_2[B] \quad (4.37)$$

Bu diferansiyel denklemlerinin başlangıç şartları göz önünde bulundurularak, Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak çözümünden denklem (4.38)'deki zamana bağlı hız denklemleri elde edilir.

```
In[1]:= x =
  Simplify[
    DSolve[{A'[t] == -k1 * A[t], A[0] == a, B'[t] == k1 * A[t] - k2 * B[t],
      B[0] == 0, C'[t] == k2 * B[t], C[0] == 0}, {A[t], B[t], C[t]}, t]
  Needs["PlotLegends`"]; a = 1; k1 = 0.10; k2 = 0.05;
  Plot[{A[t], B[t], C[t]} /. x, {t, 0, 100},
    Frame -> True, FrameLabel -> {"Zaman (s)", "Değişim (mol/l)"},
    RotateLabel -> False, PlotLegend -> {"[A]", "[B]", "[C]"},
    LegendPosition -> {0.75, -0.2}, LegendSize -> 0.6,
    ImageSize -> {450, 250}]
```

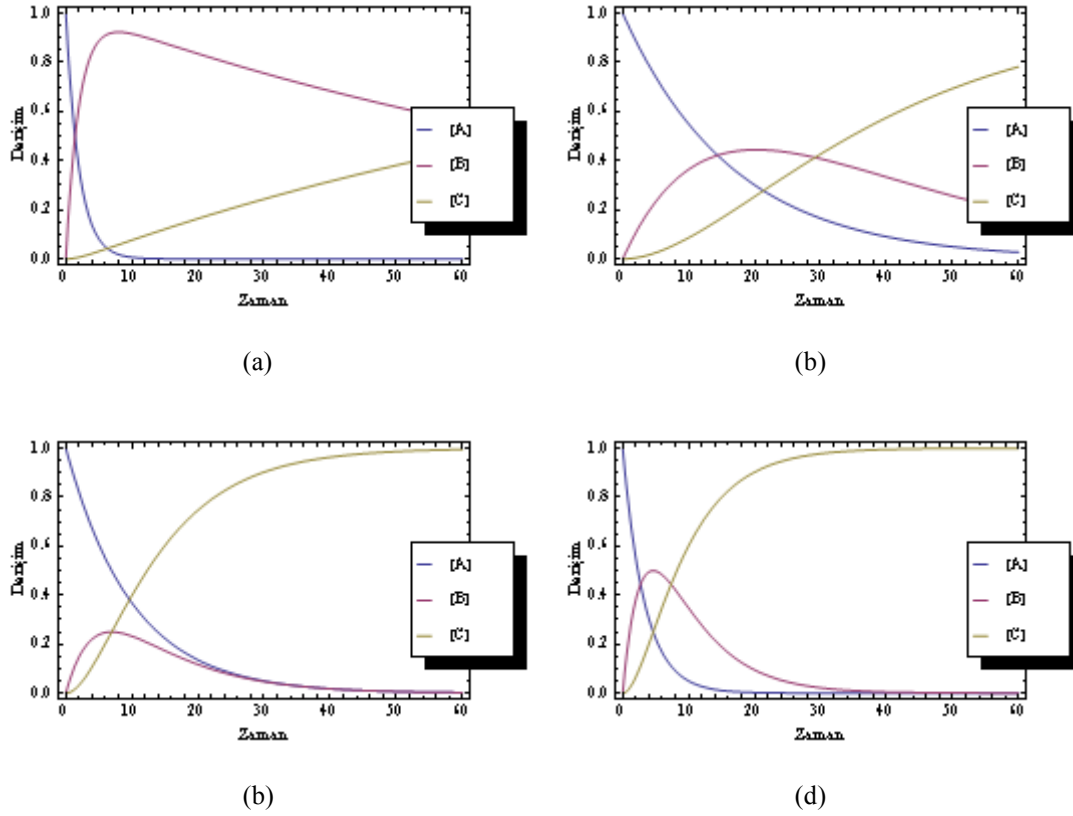
$$\text{Out[1]} = \left\{ \left\{ \begin{aligned} A[t] &\rightarrow a e^{-t k_1}, & B[t] &\rightarrow -\frac{a (e^{-t k_1} - e^{-t k_2}) k_1}{k_1 - k_2}, \\ C[t] &\rightarrow \frac{a ((1 - e^{-t k_2}) k_1 + (-1 + e^{-t k_1}) k_2)}{k_1 - k_2} \end{aligned} \right\} \right\} \quad (4.38)$$

[A], [B] ve [C] maddelerinin zamana bağlı değişimini veren grafik Mathematica ile Şekil 4.3'deki gibi çizilir.



Şekil 4.3. Ardışık reaksiyonlar ( $[A]_0 = 1 \text{ mol/l}$ ,  $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.05 \text{ s}^{-1}$ )

Farklı değerlerdeki reaksiyon hız sabitleri ( $k_1$  ve  $k_2$ ) için reaksiyonun nasıl bir yol izlediği ise Şekil 4.4'de gösterilmektedir.



Şekil 4.4. Ardışık reaksiyonlarda reaksiyon hız sabitinin etkisi a)  $[A]_0=1 \text{ mol/l}$ ,  $k_1=0.5 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2=0.01 \text{ s}^{-1}$ , b)  $[A]_0=1 \text{ mol/l}$ ,  $k_1=0.06 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2=0.04 \text{ s}^{-1}$ , c)  $[A]_0=1 \text{ mol/l}$ ,  $k_1=0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2=0.2 \text{ s}^{-1}$ , d)  $[A]_0=1 \text{ mol/l}$ ,  $k_1=0.3 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2=0.15 \text{ s}^{-1}$

$k_1 = k_2 = k$  olması durumu

Denklem (4.31)'daki gibi bir ardışık reaksiyonda, reaksiyon hız sabitleri arasında  $k_1 = k_2$  gibi bir eşitlik olduğunda, denklem (4.35) ile ifade edilen [B] ve [C] maddelerinin zamana bağlı konsantrasyon denklemlerinde belirsizlik durumu ortaya çıkar. Bu belirsizlik durumu [B] ve [C] fonksiyonlarının  $k_1 = k_2 = k$  için limiti alınarak giderilir. Bu durum Mathematica ile aşağıdaki gibi çözülür ve denklem (4.39) ile gösterilen sonuç elde edilir.



$$\ln[1] = \mathbf{A} = a e^{-t k_1} / . k_1 \rightarrow k; \mathbf{B} = - \frac{a (e^{-t k_1} - e^{-t k_2}) k_1}{k_1 - k_2};$$

$$\mathbf{C} = \frac{a ((1 - e^{-t k_2}) k_1 + (-1 + e^{-t k_1}) k_2)}{k_1 - k_2};$$

$$\mathbf{B} = \text{Limit}[\mathbf{B}, k_1 \rightarrow k_2] / . k_2 \rightarrow k;$$

$$\mathbf{C} = \text{Limit}[\mathbf{C}, k_1 \rightarrow k_2] / . k_2 \rightarrow k;$$

$$\text{Print}[" [\mathbf{A}] = ", \mathbf{A}]; \text{Print}[" [\mathbf{B}] = ", \mathbf{B}];$$

$$\text{Print}[" [\mathbf{C}] = ", \mathbf{C}]$$

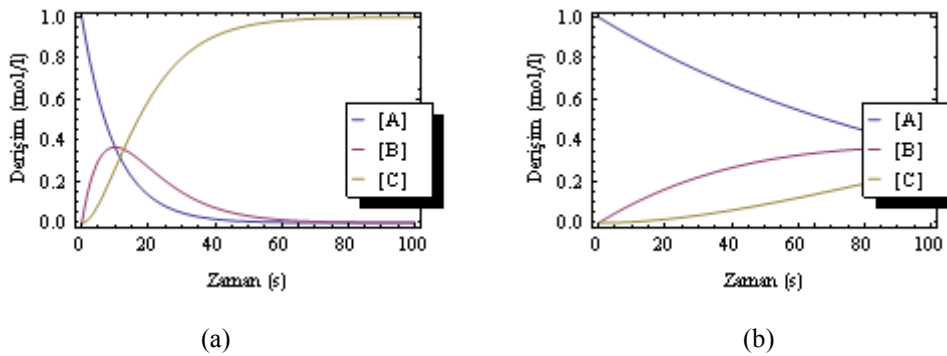
$$[\mathbf{A}] = a e^{-k t}$$

$$[\mathbf{B}] = a e^{-k t} k t$$

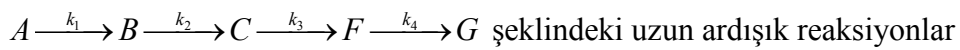
$$[\mathbf{C}] = a e^{-k t} (-1 + e^{k t} - k t)$$

(3.39)

Reaksiyon hız sabitinin ( $k$ ), farklı değerleri için  $[\mathbf{A}]$ ,  $[\mathbf{B}]$  ve  $[\mathbf{C}]$  fonksiyonlarının zamana göre değişimleri Şekil 4.5'de gösterilmektedir.



Şekil 4.5. Ardışık reaksiyonlarda  $k_1 = k_2 = k$ , a)  $[\mathbf{A}]_0 = 1 \text{ mol/l}$ ,  $k = 0.1 \text{ s}^{-1}$ , b)  $[\mathbf{A}]_0 = 1 \text{ mol/l}$ ,  $k = 0.01 \text{ s}^{-1}$



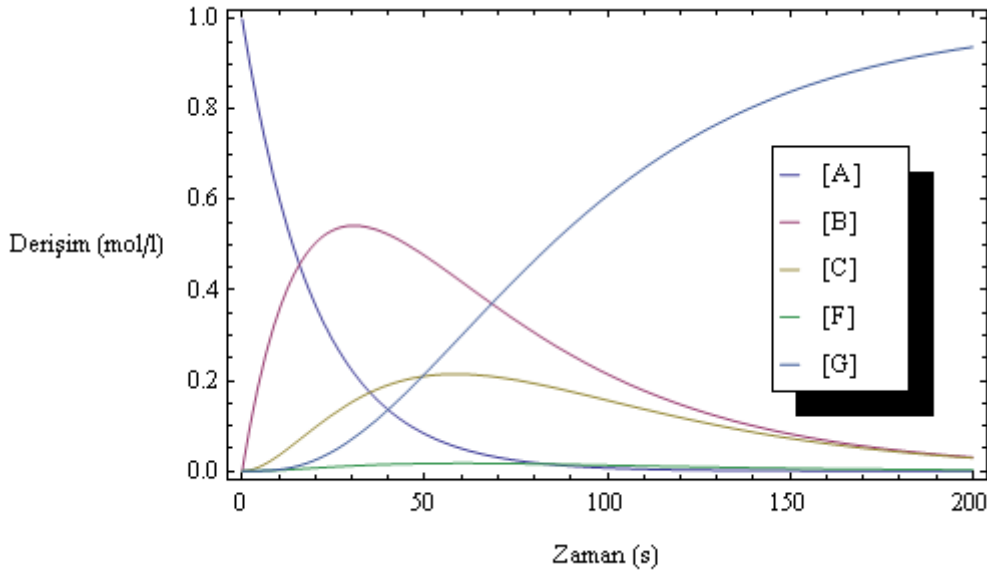
Denklem (4.40)'de görüldüğü gibi daha uzun bir ardışık reaksiyon için,  $t=0$  anında  $[\mathbf{A}]_0 = a$ ,  $[\mathbf{B}]_0 = 0$ ,  $[\mathbf{C}]_0 = 0$ ,  $[\mathbf{F}]_0 = 0$  ve  $[\mathbf{G}]_0 = 0$  başlangıç şartları geçerlidir.



Reaksiyondaki maddelerin her birinin zamana bağlı konsantrasyonlarını veren bağıntılar Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak bulunur.

```
In[1]:= x =
Simplify[
DSolve[{R'[t] == -k1 * R[t], R[0] == a, B'[t] == k1 * R[t] - k2 * B[t],
B[0] == 0, C'[t] == k2 * B[t] - k3 * C[t], C[0] == 0,
F'[t] == k3 * C[t] - k4 * F[t], F[0] == 0, G'[t] == k4 * F[t], G[0] == 0},
{R[t], B[t], C[t], F[t], G[t]}, t]]
Needs["PlotLegends`"]; a = 1; k1 = 0.05; k2 = 0.02; k3 = 0.04; k4 = 0.5;
Plot[{R[t], B[t], C[t], F[t], G[t]} /. x, {t, 0, 200},
Frame -> True, FrameLabel -> {"Zaman (s)", "Değişim (mol/l)"},
RotateLabel -> False,
PlotLegend -> {"[A]", "[B]", "[C]", "F[t]", "G[t]"},
LegendPosition -> {0.85, -0.4}, LegendSize -> 0.9]
```

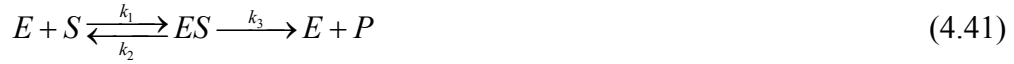
[A], [B], [C], [F] ve [G] konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimini veren grafik Mathematica ile Şekil 4.6'deki gibi çizilir.



Şekil 4.6.  $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C \xrightarrow{k_3} F \xrightarrow{k_4} G$  şeklindeki ardışık reaksiyonlar ( $[A]_0 = 1 \text{ mol/l}$ ,  $k_1 = 0.05 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 0.02 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3 = 0.04 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4 = 0.5 \text{ s}^{-1}$ )

#### 4.5. Michaelis-Menten Mekanizması

Stokiyometrik denklemi genel olarak  $S \rightarrow P$  şeklinde olan enzim katalizli bir biyokimyasal reaksiyon için Michaelis-Menten mekanizması,



şeklinde yazılır. Burada, E; enzimi, S; reaksiyona giren substratı, ES; enzim-substrat kompleksini ve P; ürünü göstermektedir [15]. Yatışkın hal yaklaşımı ile reaksiyon hızı için denklem (4.42)-(4.44) ile verilen bağıntılar geçerlidir.

$$[E]_o = [E] + [ES] \quad (4.42)$$

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_2[ES] \quad (4.43)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[S][E] - k_2[ES] = 0 \quad (4.44)$$

Denklem (4.42)-(4.44) ortak çözümü ile Michaelis-Menten denklemi adı verilen denklem (4.45) elde edilir. Burada  $K_m$ , Michaelis-Menten sabitidir ve denklem (4.46) ile ifade edilir [9].

$$r = k_2[ES] = \frac{k_3 k_1 [E]_o [S]}{k_2 + k_3 + k_1 [S]} = \frac{r_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (4.45)$$

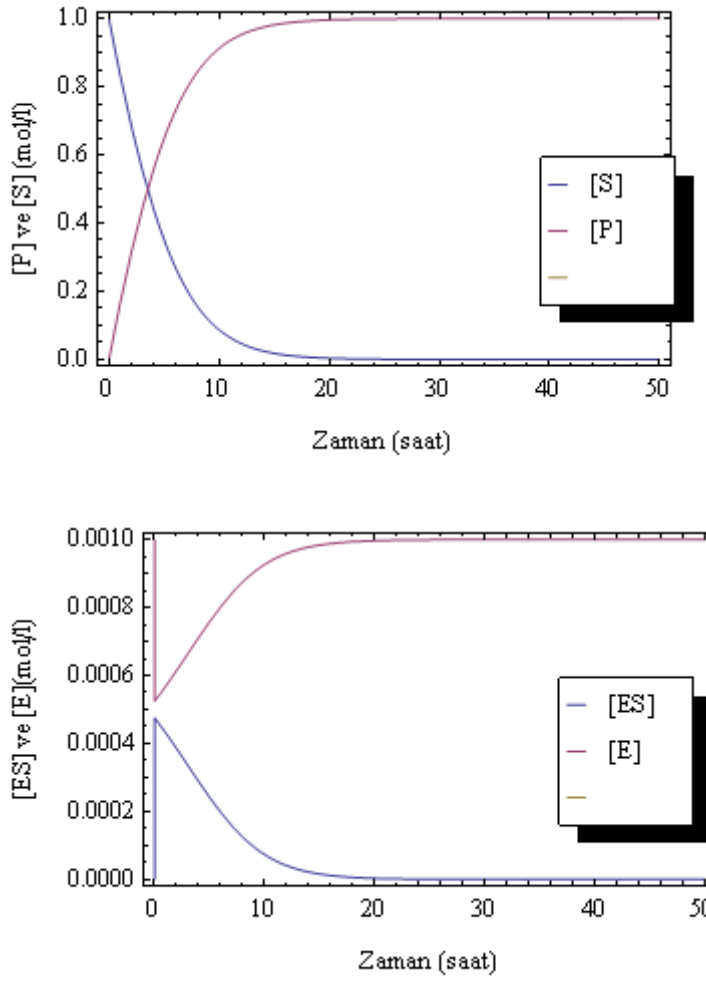
$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \quad (4.46)$$

Michaelis-Menten mekanizması Mathematica ile aşağıdaki program ile çözülür ve enzim, substrat, enzim-substrat kompleksi ve ürün konsantrasyonlarının zamana göre değişimi Şekil 4.7'da gibi elde edilir.

```

In[1]:= Needs["PlotLegends`"]
Module[{sol1, plt1, E0, S, Enz, ES, P},
  E0 = 0.001; k1 = 0.1 * 3600; k2 = 0.01 * 3600; k3 = 0.1 * 3600;
  sol1 = NDSolve[{D[S[t], {t, 1}] == -k1 S[t] Enz[t] + k2 ES[t],
    S[0] == 1.0, D[ES[t], {t, 1}] == k1 S[t] Enz[t] - k2 ES[t] - k3 ES[t],
    ES[0] == 0, D[P[t], {t, 1}] == k3 ES[t], P[0] == 0, Enz[t] + ES[t] == E0,
    Enz[0] == E0}, {P[t], Enz[t], S[t], ES[t]}, {t, 0, 50}];
  Plot[{S[t], P[t]} /. sol1, {t, 0, 50}, Frame -> True,
    ImageSize -> {350, 200}, PlotLegend -> {"[S]", "[P]"},
    LegendPosition -> {0.45, -0.2}, LegendSize -> 0.4,
    FrameLabel -> {"zaman (h)", "[P] ve [S]"}]]
Module[{sol1, plt1, E0, S, Enz, ES, P},
  E0 = 0.001; k1 = 0.1 * 3600; k2 = 0.01 * 3600; k3 = 0.1 * 3600;
  sol1 = NDSolve[{D[S[t], {t, 1}] == -k1 S[t] Enz[t] + k2 ES[t],
    S[0] == 1.0, D[ES[t], {t, 1}] == k1 S[t] Enz[t] - k2 ES[t] - k3 ES[t],
    ES[0] == 0, D[P[t], {t, 1}] == k3 ES[t], P[0] == 0, Enz[t] + ES[t] == E0,
    Enz[0] == E0}, {P[t], Enz[t], S[t], ES[t]}, {t, 0, 50}];
  Plot[{ES[t], Enz[t]} /. sol1, {t, 0, 50}, Frame -> True,
    ImageSize -> {350, 200}, PlotLegend -> {"[ES]", "[E]"},
    LegendPosition -> {0.5, -0.2}, LegendSize -> 0.4,
    FrameLabel -> {"zaman (h)", "[ES] ve [E]"}]]

```



Şekil 4.7. Michaelis-Menten mekanizması ( $[E]_0 = 0.001 \text{ mol} / L$ ,  $[S]_0 = 1.0 \text{ mol} / L$ ,  $k_1 = 360 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ,  $k_2 = 36 \text{ h}^{-1}$ ,  $k_3 = 360 \text{ h}^{-1}$ )

Şekil 4.7'den de anlaşılacağı gibi, substrat konsantrasyonundan çok küçük olan enzim konsantrasyonu, reaksiyon sırasında hızlı bir şekilde azalıp enzim-substrat kompleksini oluşturmakta ve enzim-substrat kompleksi de hızlı bir şekilde azalarak ürün ve enzimi oluşturmaktadır.

## BÖLÜM 5. ASİT VE BAZLARDA DENGE

Suda çözüldüğünde hidrojen iyonu ( $H^+$ ) veren maddelere asit, hidroksit iyonu ( $OH^-$ ) veren maddeler ise baz olarak adlandırılır [17]. Genel olarak, bir HA asidi ve bir B bazı için sırasıyla aşağıdaki eşitlikler geçerlidir.

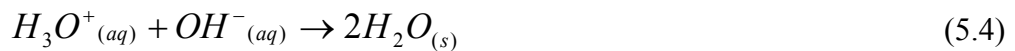


Bir çözücü içinde tümüyle iyonlaşan HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gibi maddeler kuvvetli asit, kısmen iyonlaşan CH<sub>3</sub>COOH ve HCN gibi maddeler zayıf asittir. Benzer şekilde bir çözücü içinde tümüyle iyonlaşan NaOH ve KOH gibi maddeler kuvvetli baz, kısmen iyonlaşan NH<sub>3</sub> ve amin gibi maddeler zayıf bazdır [6].

Nötralizasyon reaksiyonu, asit ve baz arasındaki bir reaksiyondur. Genellikle, sulu asit-baz reaksiyonları sonunda su ve bir tuz oluşur.



Asit-baz nötralizasyon reaksiyonlarının kantitatif çalışmaları, titrasyon tekniği kullanılarak gerçekleştirilir [17]. Titrasyon, belli hacim ve derişimdeki bir asit çözeltisi kullanılarak, belli hacimdeki bir baz çözeltisinin derişimin bulunması ya da tam tersi işleminin yapılmasıdır. Asit-baz titrasyonu sırasında (5.4) denkleminde görülen iyonik tepkimesi olmaktadır [6].



Bir nötrleşme tepkimesinin eşdeğerlik noktası, hem asidin hem de bazın tükendiği, yani hiç birinin aşırısının kalmadığı noktadır [16].

Bütün titrasyonlarda,

- 1) Eşdeğerlik noktasından önceki
- 2) Eşdeğerlik noktasındaki
- 3) Eşdeğerlik noktasından sonraki

pH değişimleri incelenir. pH değerlerine karşılık harcanan titrasyon çözeltisinin hacimleri grafiğe geçirilerek titrasyon eğrileri elde edilir [18].

### 5.1. Kuvvetli Asit-Zayıf Baz Titrasyonları

Aşağıdaki gibi ifade edilen bir kuvvetli asit zayıf baz titrasyonunda, titrasyon eğrisini elde edebilmek için 4 farklı hesaplama yapmak gerekir.



Bu hesaplamalar aşağıdaki şartlar göz önünde bulundurularak yapılmalıdır [19].

$$F=0 \quad [OH^-] = \sqrt{k_b C_B} \quad (5.6)$$

$$0 < F < 1 \quad pH = (pk_w - pk_b) + \log \frac{C_B}{C_{BH^+}} \quad (5.7)$$

$$F=1 \quad [H^+] = \sqrt{\frac{k_w}{k_b} C_{BH^+}} \quad (5.8)$$

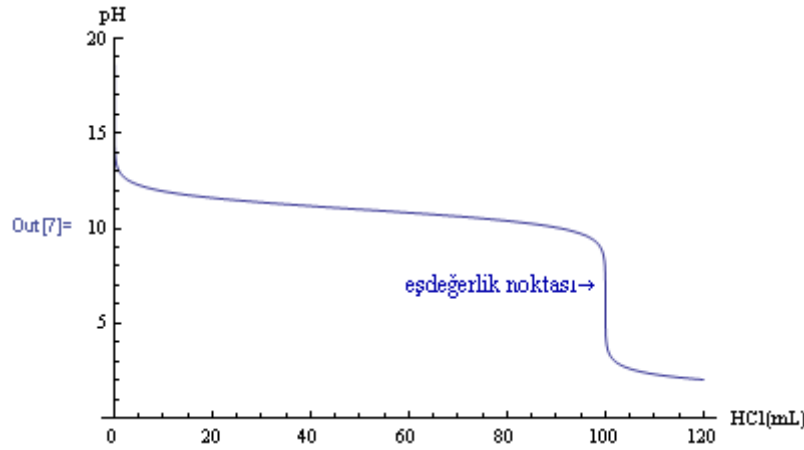
$$F > 1 \quad [H^+] \text{ fazla miktarından pH hesaplanır.} \quad (5.9)$$

100 ml, 0.1M NH<sub>3</sub>, 0.1M HCl ile titre edildiğinde, pH değişimi denklem (5.6)-(5.9)'a göre incelenerek, titrasyon eğrisi, Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak, Şekil 5.1'deki gibi elde edilmiştir.

```

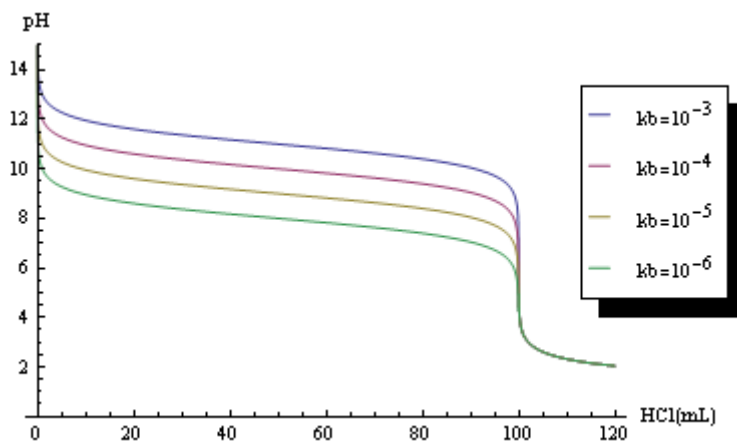
In[1]:= CBH0 = 0.1; kb = 10-3; kw = 1.0 × 10-14; pKb = -Log[10, kb]; pKw = -Log[10, kw];
CBH = CBH0 - OH; A = Solve[OH == √(kb × CBH), OH];
pH1 = 14 - (-Log[10, OH /. A]); pH2[x_] := (pKw - pKb) + Log[10, (10 - 0.1 × x) / (0.1 × x)];
H[x_] := √(kw × (0.1 × x) / (kb × (x + 100))); pH3[x_] := -Log[10, H[x]];
h[x_] := (0.1 × (x - 100)) / (x + 100); pH4[x_] := -Log[10, h[x]];
Plot[If[x == 0, pH1, If[x == 100, pH3[x], If[x > 100, pH4[x], pH2[x]]]],
{x, 0, 120}, PlotRange → {0, 20}, AxesLabel → {"HCl (mL)", "pH"},
Epilog → Inset[Text@Style["eşdeğerlik noktası→", 12, Darker[Blue]],
{79, 7}]]

```



Şekil 5.1. Kuvvetli asit-zayıf baz titrasyon eğrisi (100 ml, 0.1M NH<sub>3</sub> ve 0.1M HCl)

Farklı değerlerdeki baz sabitleri ( $k_b$ ) için Mathematica ile hesaplanan titrasyon eğrileri Şekil 5.2'deki gibidir.



Şekil 5.2. Farklı  $k_b$  değerleri için kuvvetli asit-zayıf baz titrasyon eğrileri



## 5.2. Kuvvetli Baz-Zayıf Asit Titrasyonları

Aşağıdaki gibi ifade edilen bir kuvvetli baz-zayıf asit titrasyonunda, titrasyon eğrisini elde edebilmek için 4 farklı hesaplama yapmak gerekir.



Bu hesaplamalar aşağıdaki şartlar göz önünde bulundurularak yapılmalıdır [19].

$$F=0 \quad [H^+] = \sqrt{kaC_{HA}} \quad (5.11)$$

$$0 < F < 1 \quad pH = pk_a + \log \frac{C_{A^-}}{C_{HA}} \quad (5.12)$$

$$F=1 \quad [OH^-] = \sqrt{\frac{k_w}{k_a} C_{A^-}} \quad (5.13)$$

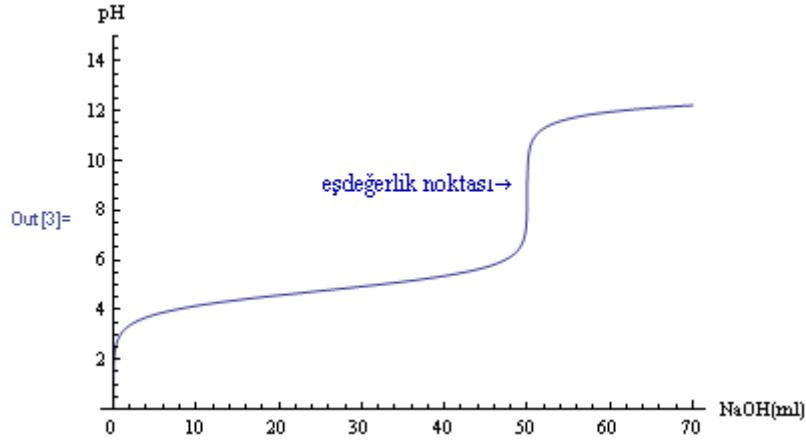
$$F > 1 \quad [OH^-] \text{ fazla miktarından pH hesaplanır.} \quad (5.14)$$

50 ml, 0.1M asetik asit (CH<sub>3</sub>COOH), 0.1M NaOH ile titre edildiğinde, pH değişimi denklem (5.11)-(5.14)'e göre incelenerek, titrasyon eğrisi, Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak, Şekil 5.3'deki gibi elde edilmiştir.

```

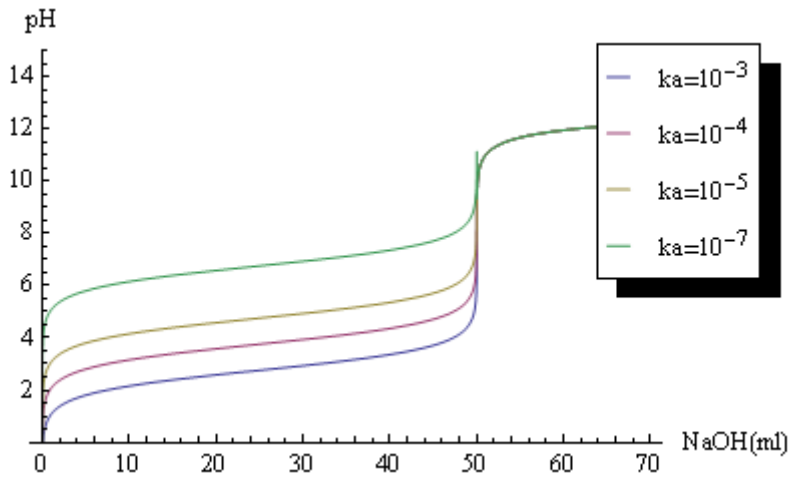
In[1]:= CHAo = 0.1; ka = 1.75 × 10-5; kw = 1.0 × 10-14; pKa = -Log[10, ka]; CHA = CHAo - H;
A = Solve[H == √(ka × CHA), H]; pH1 = -Log[10, H /. A];
pH2[x_] := pKa + Log[10, (0.1 × x) / (5 - 0.1 × x)]; oh[x_] := √(kw / ka × (0.1 × x) / (x + 50));
poh[x_] := -Log[10, oh[x]]; pH3[x_] := 14 - poh[x]; OH[x_] := (0.1 × (x - 50)) / (x + 50);
pOH[x_] := -Log[10, OH[x]];
pH4[x_] := 14 - pOH[x];
Plot[If[x == 0, pH1, If[x == 50, pH3[x], If[x > 50, pH4[x], pH2[x]]],
{x, 0, 70}, PlotRange → {0, 15}, AxesLabel → {"NaOH(ml)", "pH"},
PlotRange → {0, 15}, RotateLabel → False,
Epilog → Inset[Text@Style["eşdeğerlik noktası→", 12, Darker[Blue]],
{37, 9}]]

```



Şekil 5.3. Kuvvetli baz-zayıf asit titrasyon eğrisi (50 ml, 0.1M CH<sub>3</sub>COOH ve 0.1M NaOH)

Farklı değerlerdeki asit sabitleri ( $k_a$ ) için Mathematica ile hesaplanan titrasyon eğrileri Şekil 5.4'deki gibidir.



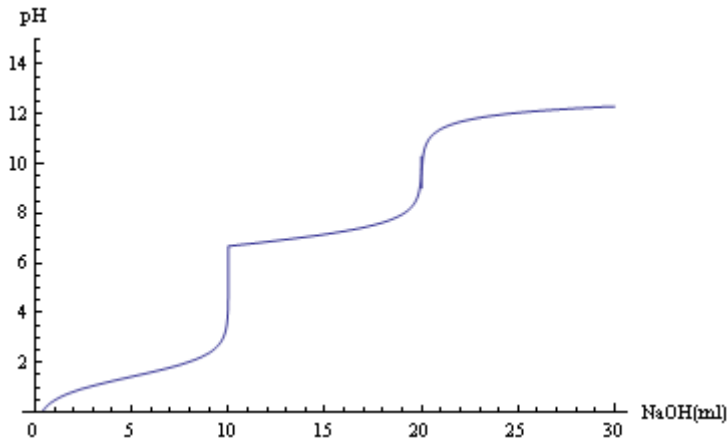
Şekil 5.4. Farklı  $k_a$  değerleri için kuvvetli baz-zayıf asit titrasyon eğrileri

### 5.3. Politropik Asitlerin Titrasyonları

Çok protonlu bir asidin farklı basamaklarda iyonlaşmasının en büyük kanıtı titrasyon eğrilerinde görülür [16].



50 ml, 0.1M Sülfüroz asit ( $H_2SO_3$ ), 0.1 M NaOH ile titre edildiğinde, NaOH hacmine karşı pH değişimi Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak, Şekil 5.5’deki gibi elde edilmiştir.

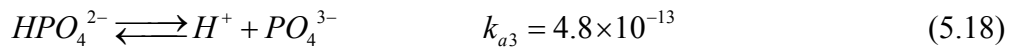
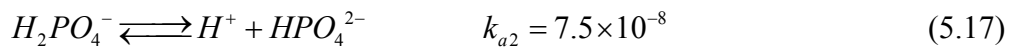
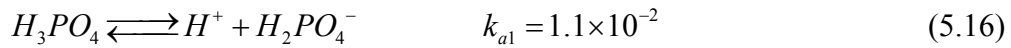


Şekil 5.5 Politropik asitlerin titrasyon eğrisi

#### 5.4. İyonlaşma Derecesi ve Hesaplanması

Elektrolitin reaksiyona giren kısmının konsantrasyonunun, ilk konsantrasyonuna oranı iyonlaşma derecesi diye adlandırılır ve  $\alpha$  ile gösterilir [20].

Politropik asitlerden fosforik asidin ( $H_3PO_4$ ) iyonlaşma dereceleri aşağıdaki gibi hesaplanır.

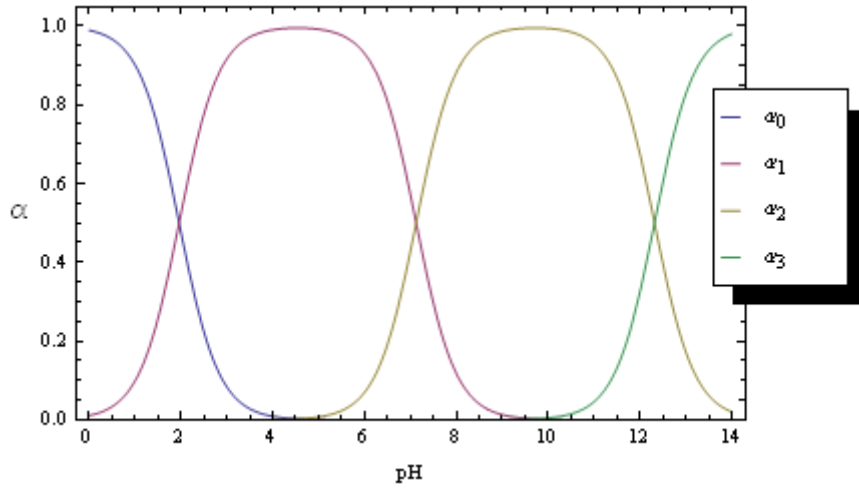


Fosforik asidin konsantrasyonu denklem (5.19)’de gösterildiği gibi hesaplanır.

$$C_{H_3PO_4} = [PO_4^{3-}] + [HPO_4^{2-}] + [H_2PO_4^-] + [H_3PO_4] \quad (5.19)$$



Şekil 5.6'da iyonlaşma dereceleri, Mathematica ile grafiksel olarak gösterilmiştir.



Şekil 5.6. Fosforik asidin pH değişimine göre iyonlaşma dereceleri ( $k_{a1}=1.1 \times 10^{-2}$ ,  $k_{a2}=7.5 \times 10^{-8}$ ,  $k_{a3}=4.8 \times 10^{-13}$ )

## BÖLÜM 6. KUANTUM MEKANIĞI

Kuantum kimyası, kuantum mekaniği prensipleri ile kimyasal problemleri çözen bir bilim dalıdır [21].

Kuantum mekaniği bazı temel varsayımlar üzerine kurulmuştur. Bu varsayımlar uygulanarak kuantum mekaniksel problemleri çözülmektedir [16].

### 6.1. Kuantum Mekaniğinin Varsayımları

#### 6.1.1. Dalga fonksiyonu

Elektron, proton, nötron, nötrino ve mezon gibi atom altı partiküller yanında atom, iyon ve molekül gibi mikro tanecikler birere kuantum mekaniksel sistem olarak düşünülür. Bir kuantum mekaniksel sisteminin hali, zamana bağlı olarak denklem (6.1) ve (6.2)'deki gibi verilir [15].

$$\psi(r, t) = \psi(x, y, z, t) = \psi(x, y, z)\psi(t) \quad (6.1)$$

$$\psi(q_i, t) = \psi(q_i)\psi(t) \quad (6.2)$$

#### 6.1.2. Operatörler

Operatör, matematiksel işlem gösteren bir semboldür. Fonksiyon, sembolün soluna yazılmış ise, işlem o fonksiyona uygulanacak demektir [7]. Klasik mekanikteki  $x$ ,  $y$  ve  $z$  konum dinamik değişkenleri yerine, kuantum mekaniğinde sırasıyla  $\hat{x}$ , yani  $x$  ile çarpma operatörü,  $\hat{y}$  yani  $y$  ile çarpma operatörü,  $\hat{z}$  yani  $z$  ile çarpma operatörü karşılık gelmektedir [15].

Kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamı olarak yazılan Hamiltonien fonksiyonuna karşılık gelen Hamiltonien operatörü, lineer momentum operatörleri kullanılarak denklem (6.4)'deki gibi bulunur [15].

$$H = (1/2)m(x^2 + y^2 + z^2) + V = (1/2m)(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V \quad (6.3)$$

$$H = -(\hbar^2 / 2m)(\partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2) + V = -(\hbar^2 / 2m)\nabla^2 + V \quad (6.4)$$

### 6.1.3. Schrödinger denklemi

Klasik mekanikte kinetik ve potansiyel enerjilerin toplamı olan enerjiyi, bunların kuantum mekaniğindeki işlemci karşılıklarıyla birleştirerek Schrödinger dalga denklemi elde edilir [21]. Schrödinger dalga denklemi kapalı formda denklem (6.5) ile verilir.

$$H\psi = E\psi \quad (6.5)$$

Burada H; Hamiltonien'i temsil eder ve denklem (6.6) ile ifade edilir.

$$\hat{H} = \frac{p^2}{2m} + V \quad (6.6)$$

İlk terim kinetik enerjiyi, ikinci terim ise potansiyel enerjiyi temsil eder. Momentum operatörü,  $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$  yerine konulursa denklem (6.7)'deki zamana bağlı Schrödinger eşitliği elde edilir.

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V\right)\psi = i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} \quad (6.7)$$

### 6.1.4. Özdeğer eşitliği

Herhangi bir kuantum mekaniksel sisteme ilişkin bir A operatörü ile  $\psi(r) \equiv \psi$  dalga fonksiyonu arasında geçerli olan

$$A\psi = \lambda\psi \quad (6.8)$$

şeklindeki eşitliğe öz değer eşitliği denir. Buradaki  $\psi$ , a operatörü için öz fonksiyon,  $\lambda$  ise öz fonksiyona karşılık gelen öz değerdir. Bilinen bir a operatörü ile yazılan öz değer denklemindeki  $\lambda$  ve  $\psi$  bulunarak kuantum mekaniksel çözümü yapılır [15].

### 6.1.5. Ortalama değer

Durumu, normalize edilmiş  $\psi$  dalga fonksiyonu ile verilen bir kuantum mekaniksel sisteme ilişkin  $AAA\dots = A^n$  operatörüne karşılık gelen dinamik değişkenin ortalama değeri denklem (6.9) ile bulunur [15].

$$\langle A^n \rangle = \langle \psi | A^n | \psi \rangle = \int \psi^* A^n \psi d\tau \quad (6.9)$$

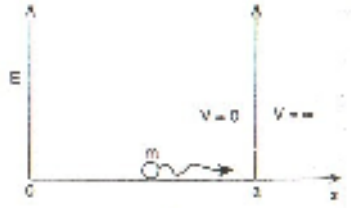
## 6.2. Bazı Basit Sistemlerin Kuantum Mekaniği

### 6.2.1. Tek boyutlu kutudaki tanecik

Sonsuz uzaklıklara hareket eden bir taneciğin enerjisi sürekli olduğu halde, bir kutu içine konularak hareketi kısıtlanan bir taneciğin enerjisi kesikli yani kuantumludur [17]. Şekil 6.1'de görülen tek boyutlu kutudaki tanecik, aşağıdaki özelliklere sahip bir model sistemdir.

1. Sistemde x eksenine paralel olarak hareket eden nokta-kütleli bir parçacık vardır.
2. Tanecik sürtünmesiz olarak x ekseninin belli bir kısmında  $x = 0$  ile  $x = a$  arasında hareket eder. Kutu içindeki bu aralıkta taneciğe hiçbir kuvvet etki etmemektedir [7].





Şekil 6.1. Tek boyutlu kutudaki tanecik [15]

Bu durumda Schrödinger eşitliği denklem (6.10) ile ifade edilir [9].

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\frac{d^2\psi}{dx^2} = E\psi \quad (6.10)$$

Tek boyutlu kutunun kenar uzunluğu  $a$  ise, taneciğin hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu ve olasılık yoğunluğu sırasıyla denklem (6.11) ve (6.12) ile verilir.

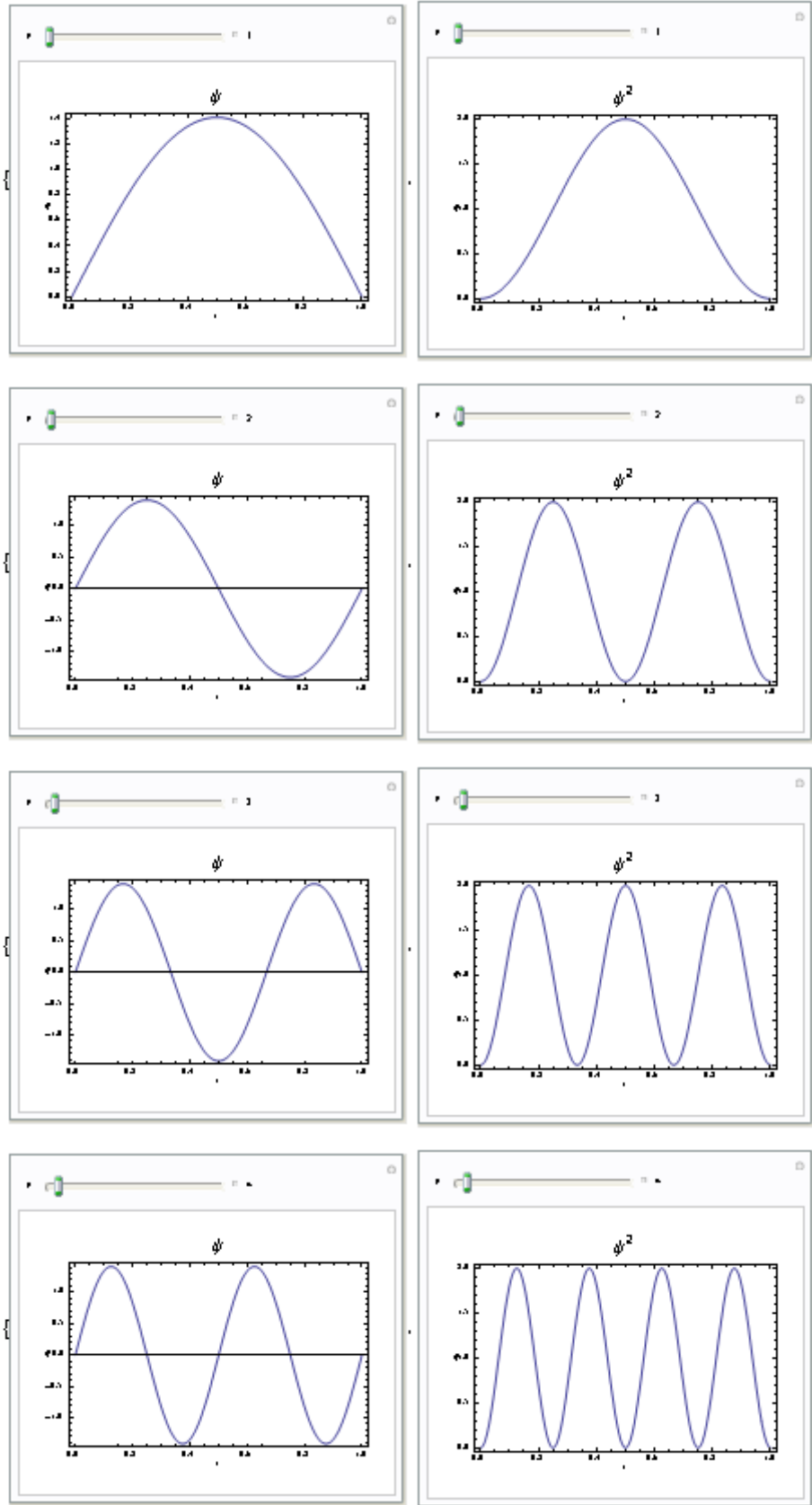
$$\psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}} \text{Sin}\left(\frac{\pi nx}{a}\right) \quad (6.11)$$

$$\psi^2(x) = \frac{2}{a} \text{Sin}^2\left(\frac{\pi nx}{a}\right) \quad (6.12)$$

Tek boyutlu kutuda tanecik için dalga fonksiyonu ve olasılık yoğunlukları grafiği Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak Şekil 6.2'deki gibi elde edilmiştir.

`In[1]:= a = 1;`

```
{Manipulate[Plot[ψ = √(2/a) * Sin[n*π*x/a], {x, 0, 1}, Frame → True,
  RotateLabel → False, FrameLabel → {"x", "ψ", "ψ^n"}],
  {{n, 1, "n"}, 1, 50, 1, Appearance → "Labeled"}],
Manipulate[Plot[ψn = 2/a * Sin[n*π*x/a]^2, {x, 0, 1}, Frame → True,
  RotateLabel → False, FrameLabel → {"x", "ψ", "ψ^2"}],
  {{n, 1, "n"}, 1, 50, 1, Appearance → "Labeled"}]}
```



Şekil 6.2. Tek boyutlu kutudaki tanecik için ilk dört enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonları ve olasılık yoğunlukları

### 6.2.2. İki boyutlu kutudaki tanecik

Kenar uzunlukları x ekseninde boyunca a ve y ekseninde boyunca b olan iki boyutlu bir kutunun içindeki tanecik için kutu içindeki potansiyel enerji sıfır, kutunun kenarında ve dışında sonsuzdur. Bu durumda Schrödinger eşitliği denklem (6.13) ile ifade edilir [9].

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\right)\left(\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2}\right) = E\psi \quad (6.13)$$

İki boyutlu kutunun kenar uzunlukları a ve b ise, taneciğin hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu ve olasılık yoğunluğu sırasıyla denklem (6.14.) ve (6.15.) ile verilir.

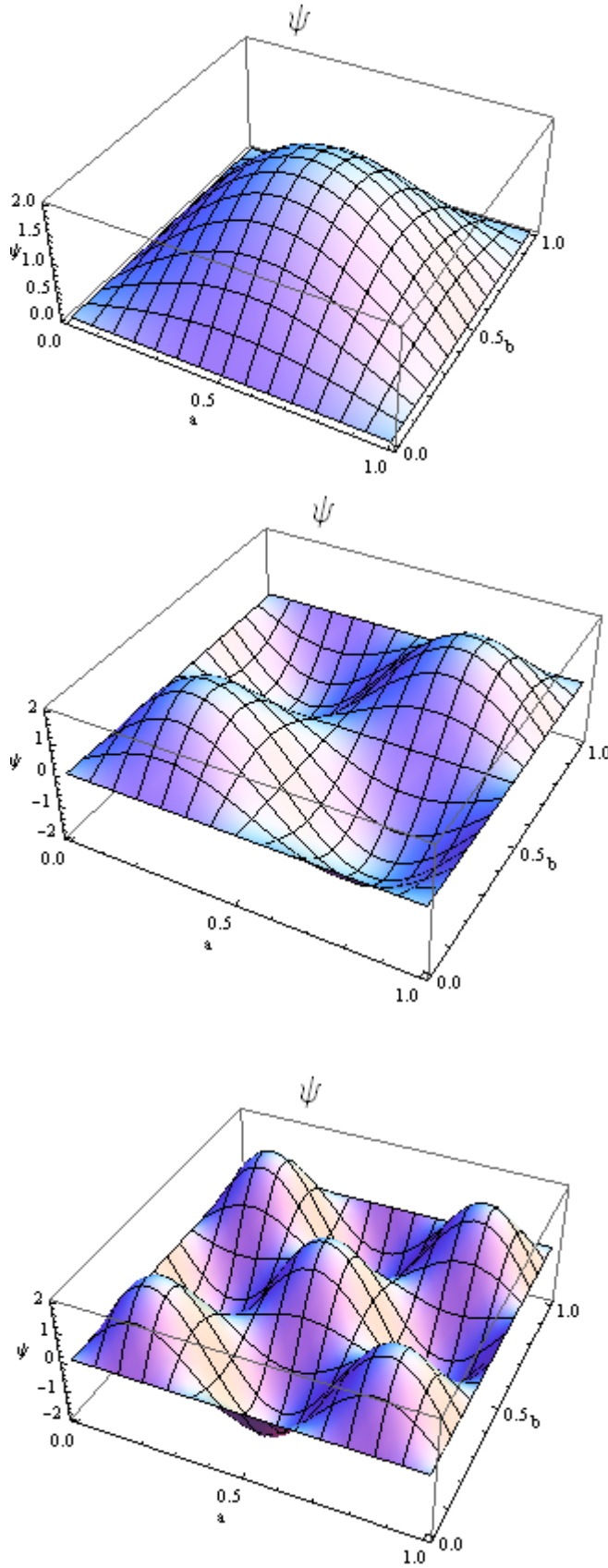
$$\psi(x) = \frac{2}{\sqrt{ab}} \sin\left(\frac{\pi nx}{a}\right) \sin\left(\frac{\pi ny}{b}\right) \quad (6.14)$$

$$\psi^2(x) = \frac{4}{ab} \sin^2\left(\frac{\pi nx}{a}\right) \sin^2\left(\frac{\pi ny}{b}\right) \quad (6.15)$$

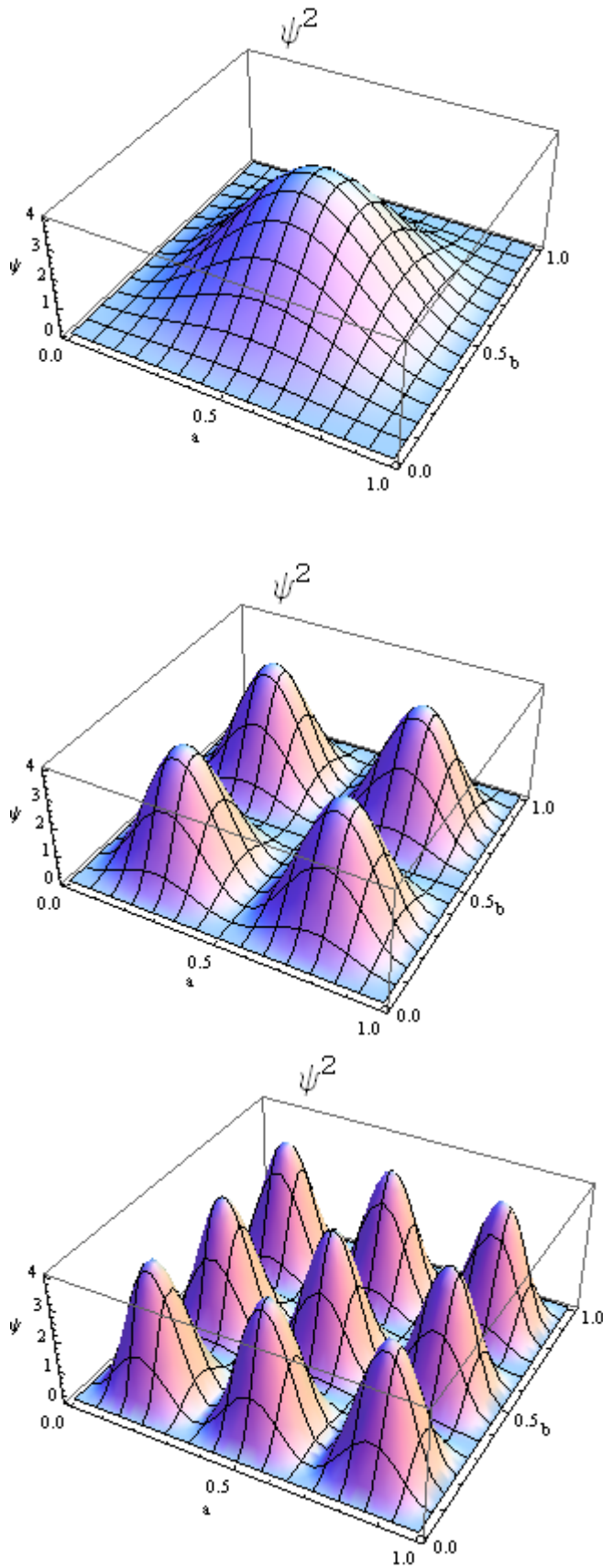
İki boyutlu kutuda tanecik için dalga fonksiyonu ve olasılık yoğunlukları grafiği Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak, Şekil 6.3 ve 6.4'deki gibi elde edilmiştir.

In[3]:= a = 1; b = 1;

```
{Manipulate[Plot3D[ψ =  $\frac{2}{\sqrt{a * b}} \sin\left[\frac{n \pi x}{a}\right] * \sin\left[\frac{n \pi y}{b}\right]$ ,
  {x, 0, 1}, {y, 0, 1}, AxesLabel → {"a", "b", "ψ"},
  PlotLabel → "ψ", Mesh → Full],
  {{n, 1, "n"}, 1, 50, 1, Appearance → "Labeled"}],
Manipulate[Plot3D[ψ2 =  $\frac{4}{a * b} \sin^2\left[\frac{n \pi x}{a}\right] * \sin^2\left[\frac{n \pi y}{b}\right]$ ,
  {x, 0, 1}, {y, 0, 1}, AxesLabel → {"a", "b", "ψ"},
  PlotLabel → "ψ2", Mesh → Full],
  {{n, 1, "n"}, 1, 50, 1, Appearance → "Labeled"}]}
```



Şekil 6.3. İki boyutlu kutudaki tanecik için ilk üç enerjiye karşılık gelen dalga fonksiyonları



Şekil 6.4. İki boyutlu kutudaki tanecik için ilk üç enerjeye karşılık gelen olasılık yoğunlukları

### 6.2.3. Harmonik osilatör

Denge konumuna göre, ters yönlerdeki maksimum salınımları yani genlikleri aynı büyüklükte olan titreşim sistemlerine Harmonik osilatör ya da uyumlu titreşici denir. Harmonik osilatör, moleküllerdeki titreşim hareketlerinin incelenmesinde model olarak alınır. Kuantum mekaniğinin gerekli varsayımları kullanılarak iki partiküllü bir harmonik osilatör için dalga fonksiyonu denklem (6.16)'da verilmektedir [15].

$$\psi(y) = N_v H(v, y) e^{-\frac{y^2}{2}} \quad (6.16)$$

Burada  $v$ , titreşim kuantum sayısı,  $N_v$ , normalizasyon katsayısı ve  $H(v, \alpha x)$ , Hermite polinomudur. Normalizasyon katsayısı denklem (6.17) ile verilir.

$$N_v = \frac{\alpha}{\sqrt{2^v v! \sqrt{\pi}}}, \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{\mu k} \right)^{1/4} \quad (6.17)$$

Harmonik osilatörün ilk 4 dalga fonksiyonu ve dalga fonksiyonunun karesine karşılık gelen olasılık yoğunluğu Mathematica ile aşağıdaki program kullanılarak, Şekil 6.5'deki gibi bulunmuştur.

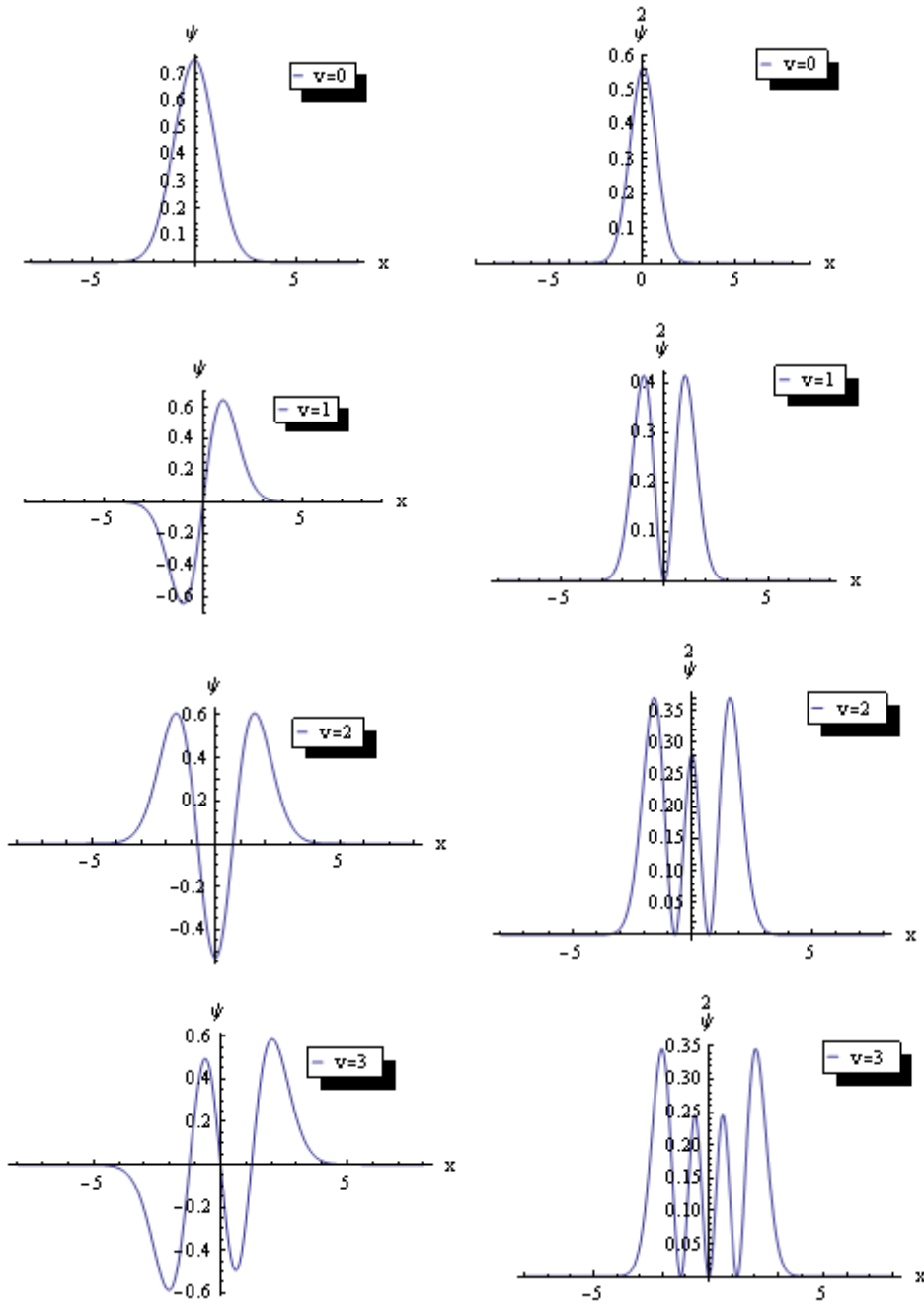
```
In[1]:= Needs["PlotLegends`"];
```

$$N_v = \frac{\alpha}{\sqrt{2^v v! \sqrt{\pi}}}; \alpha = 1; \psi[v_, x_] := HermiteH[v, x] \times e^{-\frac{x^2}{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2^v v! \sqrt{\pi}}};$$

$$\psi^2[v_, x_] := \left( \text{HermiteH}[v, x] \times e^{-\frac{x^2}{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2^v v! \sqrt{\pi}}} \right)^2;$$

```
Manipulate[Plot[\psi[v, x], {x, -8, 8}, PlotLegend -> {"\psi"},
  LegendPosition -> {0.6, 0.4}, LegendSize -> 0.4,
  PlotRange -> {{-9, 9}, {-0.7, 0.8}},
  {{v, 0, "kuantum sayisi,v"}, 0, 25, 1, Appearance -> "Labeled"}]
```

```
Manipulate[Plot[\psi^2[v, x], {x, -8, 8}, PlotLegend -> {"\psi^2"},
  PlotRange -> {{-9, 9}, {0, 0.6}}, LegendPosition -> {0.4, 0.4},
  LegendSize -> 0.4], {{v, 0, "kuantum sayisi,v"}, 0, 25, 1,
  Appearance -> "Labeled"}]
```



Şekil 6.5. Harmonik osilatör için ilk dört dalga fonksiyonu ve olasılık yoğunluğu

## BÖLÜM 7. DENEYSEL VERİLERİN ANALİZİ

### 7.1. Arrhenius ( $E_a$ ve $A$ ) Parametrelerinin Tayin Edilmesi

Reaksiyon hız sabitinin ( $k$ ) sıcaklıkla ( $T$ ) değişmesi denklem (7.1)'de gösterilen Arrhenius denklemi ile verilir.

$$k = A e^{E_a/RT} \quad (7.1)$$

Bu denklemde  $A$ , üstelöncesi çarpan veya frekans faktörü ve  $E_a$  (J/mol), reaksiyonun aktivasyon enerjisidir.

Arrhenius parametrelerinin tayini, verilen örnek 7.1 ile gösterilebilir.

#### Örnek 7.1.

$2HI \rightarrow H_2 + I_2$  reaksiyonuna ait çeşitli sıcaklıklarda hız sabitleri Tablo 7.1'de verilmektedir.

Tablo 7.1. Çeşitli sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabiti değerleri

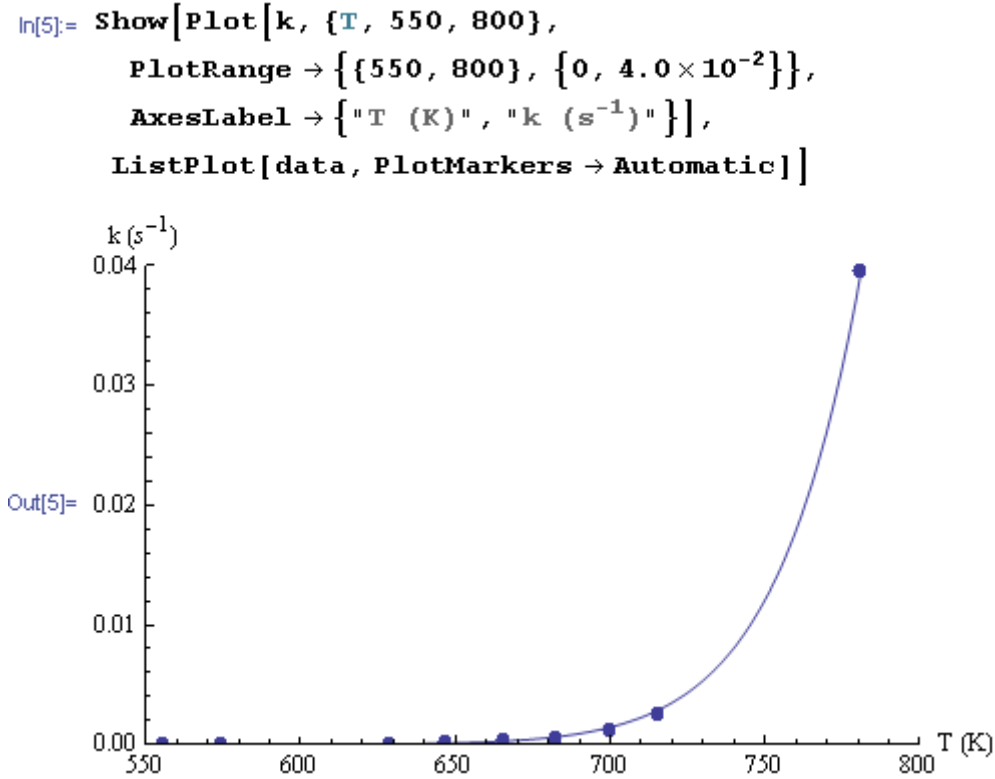
T (K)	k (s <sup>-1</sup> )	T (K)	k (s <sup>-1</sup> )	T (K)	k (s <sup>-1</sup> )
556	$3.52 \times 10^{-7}$	647	$8.59 \times 10^{-5}$	700	$1.16 \times 10^{-3}$
575	$1.22 \times 10^{-6}$	666	$2.19 \times 10^{-4}$	716	$2.50 \times 10^{-3}$
629	$3.02 \times 10^{-5}$	683	$5.12 \times 10^{-4}$	781	$3.95 \times 10^{-2}$



Bu verileri kullanarak Arrhenius parametrelerini en küçük kareler metodu ile tayin ediniz. En küçük kareler metodu kullanılarak, Mathematica ile A ve  $E_a$  parametreleri aşağıdaki gibi bulunur ve Arrhenius denklemini denklem (7.2)'deki halini alır.

```
In[1]:= R = 8.314;
data = {{556, 3.52 × 10-7}, {575, 1.22 × 10-6}, {629, 3.02 × 10-5},
        {647, 8.59 × 10-5}, {666, 2.19 × 10-4}, {683, 5.12 × 10-4}, {700, 1.16 × 10-3},
        {716, 2.50 × 10-3}, {781, 3.95 × 10-2}};
k = A Exp[-Ea / (R * T)]; fit = FindFit[data, k, {A, Ea}, T, Method → NMinimize]
k = Evaluate[k /. fit];
Print["k=", k]
Out[2]= {A → 1.04002 × 1011, Ea → 185 709.}
k=1.04002 × 1011 e-22 336.9/T (7.2)
```

Elde edilen Arrhenius denkleminin sıcaklığa bağlı grafiği Şekil 7.1'deki gibi elde edilir.



Şekil 7.1. Örnek 7.1 için Arrhenius sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi

## 7.2. Langmuir ve Freundlich Adsorpsiyon Parametreleri

Tek tabakalı adsorpsiyon ve çözülden adsorpsiyon için geçerli olan Langmuir denklemi, denklem (7.3) ile verilir [15].

$$\frac{v}{v_m} = \frac{K p}{1 + K p} \quad (7.3)$$

Bu denklemde,  $v$ , denge basıncında ( $p$ ) katının gram başına adsorplanan miktarı,  $v_m$ , tek tabaka adsorpsiyon kapasitesi,  $K$ , adsorpsiyon denge sabitidir.

Langmuir parametrelerinin tayini örnek 7.2 ile gösterilebilir.

### Örnek 7.2.

1 g aktif kömür örneği tarafından  $0^\circ\text{C}$ 'de ve farklı basınçlarda ( $P$ ) adsorplanan etil klorürün miktarı ( $v$ ) Tablo 7.2'de verilmektedir. Denklem 7.3'deki Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu varsayılarak  $K$  ve  $v_m$  parametrelerini en küçük kareler metodu ile tayin ediniz [14].

Tablo 7.2. Farklı basınçlarda adsorplanan etil klorür değerleri

P (torr)	47	136	250	364	473	577	680
v (mol/g)	0.531	1.114	1.518	1.757	1.903	2.022	2.121

En küçük kareler metodu kullanılarak, Mathematica ile  $K$  ve  $v_m$  parametreleri aşağıdaki gibi bulunur ve Langmuir denklemi denklem (7.4)'deki halini alır.

```

In[1]:= data = {{47, 0.531}, {136, 1.114}, {250, 1.518}, {364, 1.757},
              {473, 1.903}, {577, 2.022}, {680, 2.121}};
v =  $\frac{vm * P}{a + P}$ ;
fit = FindFit[data, v, {a, vm}, P]
b = 1/a /. fit; Print["b=", b]; v = Evaluate[v /. fit]; Print["v=", v]
Show[Plot[v, {P, 40, 690}, AxesLabel -> {"P(torr)", "v(mol/g)"},
        PlotRange -> {{0, 700}, {0, 2.2}}], ListPlot[data]]

```

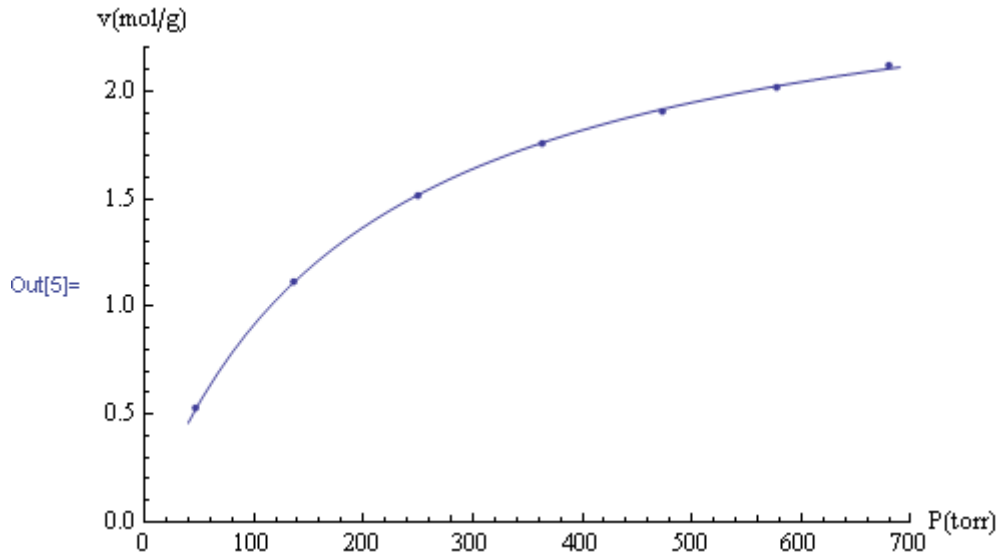
```
Out[3]= {a -> 196.203, vm -> 2.71206}
```

```
b=0.00509677
```

$$v = \frac{2.71206 P}{196.203 + P}$$

(7.4)

Elde edilen Langmuir denkleminde adsorplanan etil klorür miktarının basınca bağlı grafiği Şekil 7.2'deki gibi elde edilir.



Şekil 7.2. Adsorplanan etil klorürün basınca bağlı değişimi

Temiz ve homojen olmayan katı yüzeylerindeki adsorpsiyonlar için türetilen Freundlich adsorpsiyon denklemini, denklem (7.5) ile ifade edilir [15].

$$v = kC^{1/n} \quad (7.5)$$

Bu denklemde  $k$ , Freundlich adsorpsiyon katsayısıdır. Çözeltilerden adsorpsiyon için türetilen bu denklem, derişim yerine basınç alınarak gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon için de kullanılır. Freundlich parametrelerinin tayini için örnek 7.3 verilebilir [15].

### Örnek 7.3.

1 g aktif kömür örneği tarafından  $0^{\circ}\text{C}$ 'de ve farklı basınçlarda ( $P$ ) adsorplanan metan gazının ( $\text{CH}_4$ ) hacmi ( $v$ ) Tablo 7.3'de verilmektedir. Denklem 7.6'daki Langmuir adsorpsiyon izotermine uyduğu varsayılarak  $k$  ve  $n$  parametrelerini en küçük kareler metodu ile tayin ediniz [22].

$$v = kP^n \quad (7.6)$$

Tablo 7.3. Farklı basınçlarda adsorplanan metan gazının değerleri

P (atm)	3.5	10	16.7	25.7	33.5	39.2
v ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	101	136	153	162	165	166

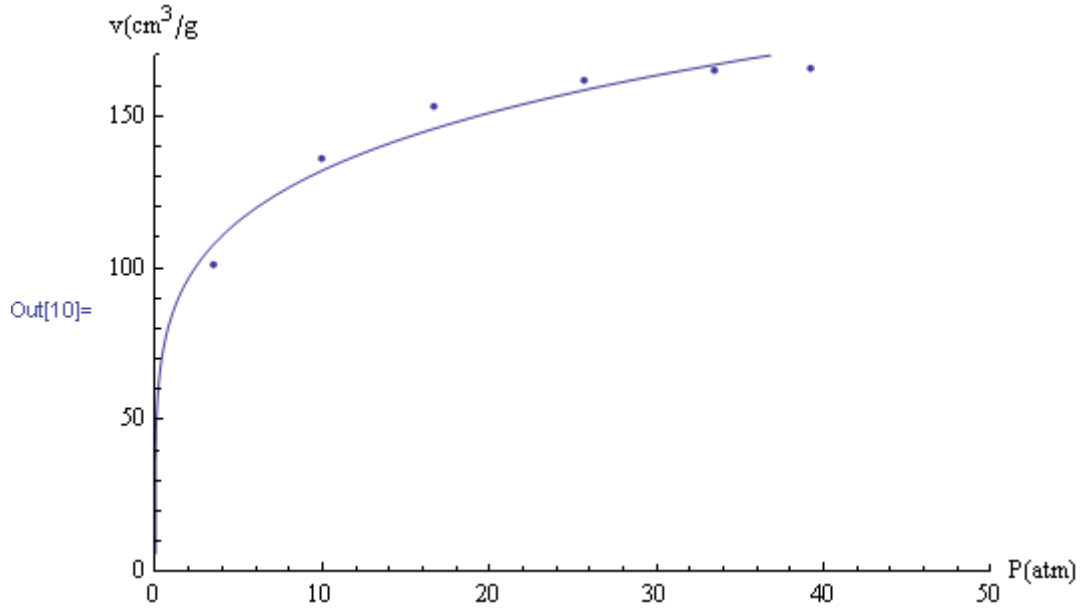
En küçük kareler metodu kullanılarak, Mathematica ile  $k$  ve  $n$  parametreleri aşağıdaki gibi bulunur ve Freundlich denklemini denklem (7.7)'daki halini alır.

```
In[8]:= data = {{3.5, 101}, {10, 136}, {16.7, 153}, {25.7, 162},
               {33.5, 165}, {39.2, 166}};
v = k P^n;
fit = FindFit[data, v, {k, n}, P, Method -> NMinimize]
v = Evaluate[v /. fit]; Print["v=", v];
Show[Plot[v, {P, 0, 50}, PlotRange -> {{0, 50}, {0, 170}},
        AxesLabel -> {"P (atm)", "v (cm3/g)"}], ListPlot[data]]
```

```
Out[8]= {k -> 84.5871, n -> 0.193571}
```

$$v = 84.5871 P^{0.193571} \quad (7.7)$$

Elde edilen Freundlich denkleminde adsorplanan metan miktarının basınca bağlı grafiği Şekil 7.3'deki gibi elde edilir.



Şekil 7.3. Adsorplanan metan gazının basınca bağlı değişimi

### 7.3. Michaelis-Menten Parametrelerinin ( $K_M$ ve $V_{max}$ ) Bulunması

Michaelis-Menten mekanizmasına göre reaksiyon hızının ( $v$ ), sübstrat konsantrasyonu  $[S]$  ve maksimum hıza ( $v_{max}$ ) bağlı ifadesi denklem (7.8) ile verilir.

$$v = \frac{v_{max} [S]}{K_M + [S]} \quad (7.8)$$

Bu denklemde  $K_M$ , Michaelis sabitidir. Michaelis-Menten parametrelerinin tayini için, örnek 7.4 verilebilir.

#### Örnek 7.4.

Michaelis-Menten mekanizmasına uyan bir enzim reaksiyonu için reaksiyon hızına karşı sübstrat değerleri Tablo 7.4'de verilmektedir. Buna göre, Michaelis-Menten parametrelerini ( $K_M$  ve  $v_{max}$ ) en küçük kareler metodu ile tayin ediniz [14].

Tablo 7.4. Sübstrat konsantrasyonuna karşı reaksiyon hızı

[S]	0.03	0.04	0.05	0.0863	0.129	0.216	0.431	1.078
v	0.14	0.165	0.18	0.26	0.305	0.345	0.4	0.435

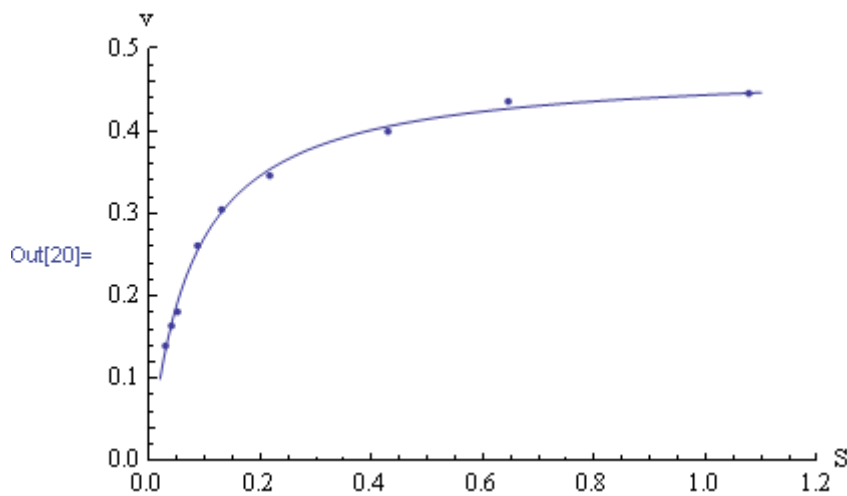
En küçük kareler metodu kullanılarak, Mathematica ile  $K_M$  ve  $v_{max}$  parametreleri aşağıdaki gibi bulunur ve Michaelis-Menten denklemi denklem (7.9)'daki gibi ifade edilir.

```
In[11]= data = {{0.03, 0.14}, {0.04, 0.165}, {0.05, 0.18}, {0.0863, 0.26},
              {0.129, 0.305}, {0.216, 0.345}, {0.431, 0.4}, {0.647, 0.435},
              {1.078, 0.445}};
v = vmax * S / (KM + S);
fit = FindFit[data, v, {vmax, KM}, S]
v = Evaluate[v /. fit]; Print["v=", v];
Show[Plot[v, {S, 0.02, 1.1}, AxesLabel -> {"S", "v"}], ListPlot[data]]
```

```
Out[13]= {vmax -> 0.477141, KM -> 0.0759934}
```

$$v = \frac{0.477141 S}{0.0759934 + S}$$

Elde edilen Michaelis-Menten denkleminde reaksiyonun hızının sübstrat konsantrasyonuna bağlı grafiği Şekil 7.4'deki gibi elde edilir.



Şekil 7.4. Reaksiyon hızının sübstrat konsantrasyonuna bağlı değişimi

## BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, fiziksel kimyanın temel konularından olan termodinamik, kinetik, asit-baz dengeleri ve kuantum kimyası konuları ele alınmıştır. Bu konuların çok fazla matematiksel işlem gerektiren problemleri Mathematica 6.0 ile çözülmüştür. Elde edilen sonuçlar literatürdeki değerleri ile karşılaştırılmış ve çok uygun sonuçlar elde edilmiştir.

Termodinamikte ilk olarak gerçek gazlar incelenmiştir. Gerçek gaz denklemlerinden van der Waals, Redlich-Kwong, Dieterici ve Berthelot eşitlikleri kritik noktanın özelliklerinden faydalanılarak Mathematica ile çözümlenmiş ve bu denklemlerin a ve b sabitleri ile kritik sabitler ( $P_c, V_{m,c}, T_c$  ve  $Z_c$ ) arasındaki bağıntılar doğru bir şekilde elde edilmiştir. CO<sub>2</sub> gazı için 200K-350K arasındaki sıcaklık değerleri için van der Waals izotermi, 200K-400K arasındaki sıcaklık değerleri için Redlich-Kwong izotermi Mathematica ile grafiksel olarak gösterilmiştir. Sıcaklığın yükselmesi ile gerçek gaz davranışının ideal gaz davranışına doğru yaklaştığı Şekil 3.2. ve Şekil 3.3'de görülmüştür.

Gazların soğutulması ya da sıvılaştırılmasında kullanılan Joule-Thomson olayı incelenmiş ve Joule-Thomson katsayısının Mathematica ile çözümlenerek N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gazları için inversiyon sıcaklıkları elde edilmiştir. Elde edilen inversiyon sıcaklıklarının deneysel sıcaklıklarla nispeten iyi bir uyum içerisinde oldukları Şekil 3.6. ile Şekil 3.7.'de görülmektedir.

Modern uygarlığın ana hammaddelerinden biri olan amonyakın, Haber-Bosch prosesi ile sentezi, gerçek şartlar ele alınarak Mathematica ile incelenmiştir. Fugacity katsayıları hesaba katılarak, yüksek basınçlarda dengedeki amonyak bileşiminin sıcaklıkla değişimi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Şekil 3.9'da gösterilmiştir. Benzer olarak sentez gazından (CO + H<sub>2</sub>) metanol sentezi ele alınarak, çeşitli basınç

ve sıcaklıklardaki dengedeki metanol bileşiminin değişmesi incelenmiştir. Mathematica ile elde edilen sonuçlar, grafiksel olarak gösterilmiştir (Şekil 3.10). Amonyak ve metanol sentezi için, sabit basınçta, sıcaklığın artmasıyla denge bileşimlerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum Le Chatelier prensibi ile uyumludur.

Kimyasal kinetik bölümünde, birinci, n. ve değişik mertebelerdeki reaksiyonlar için hız kanunu, integre edilmiş hız denklemi ve yarılanma sürelerine ait ifadeler Mathematica ile kolaylıkla elde edilmiştir. Birinci mertebeden ters, paralel ve ardışık reaksiyonlar ile Michaelis-Menten mekanizması incelenmiştir. Her bir madde için yazılan hız kanunlarının, diferansiyel denklem sistemleri şeklindeki çözümleri ile zamana bağlı integre edilmiş hız denklemleri bulunmuş ve grafiksel olarak gösterilmiştir.

Asit-baz dengelerinde çeşitli asit-baz titrasyon eğrileri Mathematica ile elde edilmiştir. Kuvvetli asit-zayıf baz (Şekil 5.1 ve Şekil 5.2), kuvvetli baz-zayıf asit (Şekil 5.4 ve Şekil 5.4), ve politropik asitlerin titrasyon (Şekil 5.5), eğrileri Mathematica ile çözümlenerek çizilmiştir. Politropik asitlerden fosforik asidin iyonlaşma dereceleri bulunmuş ve pH değişimine karşı grafiği elde edilmiştir (Şekil 5.6).

Basit sistemlerin kuantum mekaniği incelenmiştir. Tek boyutlu ve iki boyutlu kutudaki tanecik ile harmonik osilatör problemleri için dalga fonksiyonu ve olasılık yoğunluğuna ait eğriler elde edilmiştir.

Çeşitli sıcaklıklardaki hız sabiti değerlerinden faydalanılarak reaksiyona ait Arrhenius parametreleri ( $A$  ve  $E_a$ ) elde edilmiştir. Buna ilaveten çeşitli basınçlardaki gazların adsorpsiyon miktarlarının değişmesine ait verilerden, bu verilerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine uyduğu varsayılarak, Langmuir parametreleri ( $K$  ve  $V_m$ ) ve Freundlich sabitlerinin ( $k$  ve  $n$ ), en küçük kareler metodu ile tayin edilmesi Mathematica ile gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışma ile elde edilen sonuçlardan, fizikokimyanın bu tezde incelenen ve hatta incelenmeyen bir çok konusunda, Mathematica yardımı ile derslerin, gerçek durum problemlerinde, her türlü kompleks durumlar dahil, kolaylıkla anlatılabileceği



anlaşılmaktadır. Bu durumun, öğrencilerin dersleri anlamada ve problemlerin çözümünde uygun bir motivasyon sağlayacağı ve öğrenme kalitesini arttıracığı tahmin edilmektedir.

Mathematica; mühendislik ve fen bilimlerindeki çok karmaşık ve yoğun hesaplamalar gerektiren konularda zaman kaybını önlediğinden, veri analizleri, fonksiyonların grafiklerine yönelik animasyonlar, olasılık işlemlerindeki zenginlik gibi birçok sebeplerden dolayı kullanılması gittikçe önem arz etmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] KAZIRO, R. W., Mathematica-Assisted Learning in Physical Chemistry, J. Chem. Inf. Comput. Sci., 39, Australia, pp. 96-103, 1999
- [2] GÜLCÜ, A., Mathematica 5 Bilgisayar Destekli Matematik, Nobel Yayın Dağıtım, sf. 2-15, Ankara, 2004
- [3] WOLFRAM, S., The Mathematica 6.0.3 Virtual Book, Wolfram Research, Inc., 2008
- [4] FOLEY, H. C., An Introduction to Chemical Engineering Analysis Using Mathematica, Academic Press, USA, 2002
- [5] WOLFRAM, S., Mathematica Book 5th Edition, Wolfram Media, USA, 2003
- [6] SARIKAYA, Y., Fizikokimya, Cilt 1, Özkan Matbaacılık, Ankara, 1993
- [7] MORTIMER, G-R., Fizikokimya, Cilt 1, ŞANLI, O., ÜNAL, H-İ., Palme Yayıncılık, Ankara, 2004
- [8] UYAR, T., Genel Kimya, Cilt 1, Palme Yayıncılık, Ankara, 1994
- [9] ATKINS, P. W., Physical Chemistry, Oxford University Press, 2006
- [10] ALBERTY, R. A., Physical Chemistry, John Wiley&Sons, pp-122-123, New York, 1987
- [11] SHREVE, R. N., BRINK J.A., Chemical Process Industries, McGraw-Hill, pp.392-393, New York, 1995
- [12] ÇATALTAŞ, İ., Sınai Stokiometri, İnkılap ve Aka Basımevi, sf. 297, İstanbul, 1972
- [13] ÖZTÜRK, A., KILIÇ, A., Çözümlü Problemlerle Termodinamik, Çağlayan Kitapevi, İstanbul, 1993
- [14] NOGGLE, J. H., Physical Chemistry, Harper&Colins, London, 1996
- [15] SARIKAYA, Y., Fizikokimya, Cilt 2, Gazi Kitapevi, Ankara, 2000

- [16] UYAR, T., Genel Kimya, Cilt 2, Palme Yayıncılık, Ankara, 1994
- [17] CHANG, R., Chemistry, 7th edition, McGraw-Hill, New York, 2002
- [18] DEMİR, M., “Kuvvetli Asit ve Kuvvetli Baz Titrasyonları” Ders Notları, ADU, Aydın, 2003
- [19] CHRISTIAN, G. D., Analytical Chemistry, Wiley, pp. 198-237, Toronto, 1994
- [20] GÜNDÜZ, T., Kalitatif Analiz Ders Kitabı, Gazi Kitapevi, sf.160-161, Ankara, 1999
- [21] ÇINAR, Z., Kuantum Kimyası, Çağlayan Kitapevi, sf. 50-55, İstanbul, 1994
- [22] LEVINE, I. N., Physical Chemistry, 5th edition, McGraw-Hill, New York, pp. 407, 2002

## ÖZGEÇMİŞ

Berna TOLUK, 03.01.1982 de İstanbul' da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Silivri'de tamamladı. 1999 yılında Silivri Süper Lisesi, Fen-Matematik bölümünden mezun oldu. 1999 yılında başladığı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Kimya Mühendisliği bölümünü 2003 yılında bitirdi. 2004 – 2006 yılları arasında Sanovel İlaç San. Ve Tic. A.Ş.de kalite güvence mühendisi olarak çalıştı. 2006 yılında evlenip İzmit'e yerleşti. 2007 yılında, Sakarya üniversitesi Kimya anabilim dalı, fizikokimya bilim dalında yüksek lisansa başladı. Şu anda Melos Kauçuk A.Ş.' de kalite kontrol sorumlusu olarak çalışmaktadır.