

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

GAZ-KATI SİSTEMLERDE YÜZEY VE GAZ  
MOLEKÜLLERİ ARASINDAKİ REAKSİYONLARIN  
İNCELENMESİ

Ali GÖKÜŞ

F.B.E. Fizik Anabilim Dalında

hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı :Prof.Dr.Ali İAKTAN

İSTANBUL , 1997

İÇİNDEKİLER	iv
TEŞEKKÜR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT	vii
GİRİŞ	viii
BÖLÜM 1	
1.1 ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ	1
1.1.1 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	1
1.1.2 Ayrılma İle Adsorpsiyon	2
1.1.3 İki Atom veya Molekülün Adsorpsiyonu	3
1.2 REAKSİYON HIZLARI	4
1.2.1 Kütlelerin Etkisi Kanunu	6
BÖLÜM 2	
2.1 YÜZEY REAKSİYONLARI	8
2.1.1 MONOMOLEKÜLER YÜZEY REAKSİYONLARI	10
2.1.2 AKTİVASYON ENERJİSİ	11
2.1.3 BİMOLEKÜLER YÜZEY REAKSİYONLARI	14
2.2 YÜZEY HETEROJENLİĞİ	15
BÖLÜM 3	
3.1 GAZ FAZİ İLE KATI YÜZEY ARASINDAKİ REAKSİYONLAR	18
3.1.1 Gaz Fazında Bulunan Bir Molekülün Tek Bir Aktif Alana Tutunması	18
3.1.2 Gaz Fazında Bulunan Bir Molekülün İki Aktif Alana Birden Tutunması	22
3.1.2.1. Adsorpsiyon Denge Sabiti Küçük Değerler Alıyorsa	22
3.1.2.2. Adsorpsiyon Denge Sabiti Büyük Değerler Alıyorsa	26
SONUÇ	29
KAYNAKLAR	31

## **TEŞEKKÜR**

Bu tez çalıŐması esnasında bana yardımcı olan hocam Prof.Dr.ALİ İ. AKTAN'a yardımlarından dolayı teşekkür ederim.



## ÖZET

Gaz-katı reaksiyonlarını, katı yüzey üzerinde adsorplanmış iki molekül arasındaki reaksiyonlar ve gaz-katı fazlarının reaktifleri arasındaki reaksiyonlar olarak ele almak mümkündür.

Bu çalışmada, adsorpsiyon ile ilgili olarak genel anlamda adsorpsiyon izoterminin tanımına ve sonrada Langmuir adsorpsiyon izotermine değinilmiştir. Ayrıca yüzey üzerinde meydana gelen reaksiyonlardan, bu arada kataliz ve kütlelerin etkisi kanunundan bahsedildikten sonra gaz fazı ve katı yüzey reaktifleri arasındaki reaksiyonlar incelenmiştir. Deneysel sonuçlar, yüzeyin tümünün katalitik etki göstermediğini ancak yüzeyde katalitik özellik gösteren bazı etken bölgelerin bulunduğunu göstermiştir. Taylor'un aktif merkezler adını verdiği bu teori dikkate alınarak katı yüzey üzerinde Langmuir'in ifade ettiği gibi adsorpsiyonun oluşturduğu tek moleküllü (ilk tabaka) film ele alınmış ve Langmuir adsorpsiyon izoterminde yararlanılarak inceleme konusu yapılmış olan reaksiyonlar için hız denklemleri elde edilmiştir. Gaz fazı ile katı yüzey reaktifleri arasındaki reaksiyonlar için hız denklemleri elde edilirken yüzeyde adsorplanan moleküllerin tek bir aktif alana tutunduğu durumun yanında iki aktif alana tutunduğu durum da göz önüne alınmıştır. Elde edilen denklemlere sayısal değerler uygulanmış ve yüzeyin katalitik etkisi incelenmiştir.

## ABSTRACT

It is possible to treat the gas-solid reactions as the reactions between two molecules adsorbed on the solid surface and those between the reagents of the gas- solid phases.

In this study, adsorption and related with it, the definition of the isotherm of adsorption in the general sense, and later, the Langmuir isotherm of adsorption have been touched. Besides, after a look at the reactions on the surface, and the law of catalysis and the mass-action law, the reactions between the gaseous phase and the reagents of solid surface have been examined. The experimental results show that not all the surface has a catalytic effect, however, there are some regions on the surface that depict catalytic properties. The theory of Taylor, so called "active centres" taken into account, the mono- molecular films (the first layer), as Langmuir suggests, formed by the adsorption, has been treated, and the rate equations have been obtained for the reactions to be investigated, making use of the Langmuir isotherm of adsorption while getting the rate equations for the reactions between the gaseous phase and the reagents of the solid surface, the cases where the molecules adsorbed on the surface hold on a single active region, as well as two active regions, have been considered. Assigning numerical values to the equations, the catalytic effect of the surface has been explored.

## GİRİŞ

Çoğu kimyasal reaksiyonların hızları katı yüzeyler tarafından etkilenmektedir. Bu durum homojen gaz reaksiyonları çalışmalarında sık sık ciddi bir karışıklığa yol açmaktadır. Bu durumda reaksiyonun bir kısmı reaksiyon kabının yüzeyinde meydana gelebilmektedir. Yüzeyde oluşan reaksiyon miktarı, yüzey alanının mümkün olduğu kadar geniş bir aralıkta değiştirildiği şartlar altında reaksiyon hızları ölçülerek belirlenebilir. Kabin duvarları ile olan tesadüfi katalize ilaveten, yapılan deneylerin büyük bir kısmı sistem içerisindeki yüzeyde meydana getirilen kinetik reaksiyonlar üzerine yapılmıştır. Bu çalışmaların sonucunda, çoğu reaksiyonun uygun bir yüzey üzerinde çok daha hızlı bir şekilde ilerlediği bulunmuştur. Deney sonuçlarına göre kullanılan yüzeylerin reaksiyonu katalize ettiği söylenebilmiştir. Özellikle ölçülebilir bir hızda homojen olarak meydana gelmeyen reaksiyonların bir çoğu katı yüzeyler üzerinde oluşturulabilmektedir. Katı yüzeylerde meydana gelen katalizin nedeni bu yüzden çok büyük teknik öneme sahiptir. Yüzey reaksiyonları üzerine yapılan araştırmaların çoğunluğu teknik olarak gerçekte bir gaz reaksiyonunu katalize etmek için uygun bir madde bulma üzerinedir. Bu araştırmalardan çıkartılan en önemli sonuç reaksiyon meydana gelmeden önce yüzeyde adsorbe edilmiş olan gaz molekülleri ve yüzey arasında belirli kimyasal etkileşimleri de içeren katalizdir. Bu ilk olarak yüzeyler üzerinde adsorpsiyonun tabiatı ve reaksiyonun adsorbe edilen filmlerde oluşması üzerine çalışan Faraday tarafından 1825 de ortaya atılmıştır. Orjinal düşünce gaz molekülleri konsantrasyonundan çok daha yüksek konsantrasyona sahip moleküllerin sebep olduğu katalizin esas etkisidir. Bu kavramın bununla birlikte belirli hallerde farklı yüzeylerin farklı reaksiyon ürünlerine yol açması ile tartışılabilir olduğu gösterilmiştir. Bu sonuç diğerleri gibi yüzeylerde belirli kimyasal kuvvetlerin var olduğunu ortaya koyar. Heterojen katalitik yüzey reaksiyonlarında en önemli iki kavram adsorpsiyon ve katalizdir. Bunlardan adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olarak ikiye ayrılır. Bunlardan birincisinde kuvvetler fiziksel ve adsorpsiyon nisbeten zayıftır. Kuvvetler, gaz hali için van der Waals denkleminde farzedilene benzer ve bu sebeple van der Waals kuvvetleri olarak bilinir. Kuvvetlerin yeterince güçlü olmadıkları söylenebilirdi adsorbe edilen

moleküllerin reaksiyona girebilmesi için yeterli bir etki oluşturabilirler. Adsorpsiyonun ikinci çeşidi oldukça güçlüdür. Bununla ilgili olarak Langmuir'in orjinal düşüncesine göre (Langmuir, 1916) adsorpsiyon olayı, gaz molekülleri ile yüzeydeki atomlar arasında meydana gelir. Oluşum valans kuvvetleriyle yüzeye tutunur. Bu tip adsorpsiyonda açığa çıkan ısının kimyasal reaksiyonlarda açığa çıkan ısıyla aynı mertebede olması gerektiği düşünülebilir. Yapılan deneylerde 10 ile 100 kcal arasında değerler gözlenmiştir. Ancak van der Waals adsorpsiyonu ile bulunan ısı değişimi genellikle her molde 5 kcal den daha az olabilir.

Adsorpsiyonun çoğunlukla sezilebilir bir aktivasyon enerjisi ile birleştirilebileceği ve bu yüzden nisbeten yavaş bir sürede oluşabileceği söylenebilir. (TAYLOR, 1931) Aktivasyon enerjisinin genelde 20kcal mertebesinde olduğu durumlar göz önüne alındığında aşırı derecede yavaş seyri söz konusu olabilir. Bu nedenle van der Waals adsorpsiyonunun belirgin bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç göstermeyen şartlar altında oluşumunun önemi göz ardı edilemez. Tüm yüzeylerin homojen değil heterojen olduğu düşünülmelidir. Aslında moleküler bakış açısından da yüzeyler düz değildir ve pürüzlü yüzeylerde beklenen davranış çeşidi Taylor ve diğerleri (CONSTABLE, 1925) tarafından tartışılmıştır. Ayrıca bazı yüzey noktaları diğerlerinden daha aktif olacaktır ve kimyasal işlemler Taylor'un aktif merkezler olarak adlandırdığı bu bölgelerde daha baskın olarak meydana gelecektir. Aktif merkezler gerçekte belirli tip örgü kusurlarına benzemektedir. Çünkü yüzeydeki kristal yapı bozukluklarından kaynaklanmaktadır.

Adsorpsiyonla ilgili var olan başka bir karmaşa yüzeyde yan yana adsorbe edilmiş atom veya moleküller arasında genellikle çekici tabiatlı etkileşmelerin varlığı kabul ediliyorsa da itici tabiatlı etkileşmeler de vardır. (ROBERTS, 1935) Roberts oldukça düz olduğu düşünülen tungsten üzerinde hidrojenin adsorpsiyon ısısını ölçtü. Isının çıplak bir yüzey için her molde 45kcal civarından 15kcal 'ye düştüğünü buldu. (RIDEAL, 1950) bununla birlikte yüzeyin sadece %70 'inin kaplı olduğunu gösterdi ve adsorpsiyon ısısının yüzey tamamen kaplı olduğu durumda sifira yakın olduğunu gösterdi. Adsorpsiyon ısısındaki bu değişim adsorbe edilen moleküller arasındaki itici etkileşmelerden dolayı olmalıdır. Yüzey seyrek olarak kaplı olduğu zaman, moleküller birbirleri ile etkileşmeyecek kadar uzaktır. Fakat itici etkileşmeler kaplanmanın artışı ile daha önemli

olur.İtici etkileşmelere diğer bir örnek, izotop metodu kullanılarak Emmett ve Kummer tarafından elde edilmiştir.(EMMETT and KUMMER, 1950)

Katı yüzeyin yapısı bu çalışmalarda büyük öneme haizdir.Katı yüzeyin yapısının araştırılması daha sonraki yıllarda da sürdürülmüştür.Gelişen teknoloji adsorpsiyon çalışmalarında Low energy electron diffraction (LEED), Field emission microscopy, Auger electron spectroscopy, Electronic spectroscopy for chemical analysis (ESCA) gibi yeni metodların ortaya çıkmasını sağlamıştır.(SOMORJAI, 1973) LEED metodu yardımı ile metal yüzeyler üzerinde adsorbe edilmiş olan gaz filminin yapısı ile ilgili çalışmalar yapmıştır. (RIVIERE, 1969) Auger electron spectroscopy metodunu kullanarak metal yüzeylerin yapısını incelemiştir.1950' li yıllardan itibaren İstanbul Üniv. Fen Fak.de de bu konuda araştırmalar yapılmıştır.Konunun önde gelen isimlerinden biri olan F.H. Constable ile başlayan bu çalışmalar daha sonraki yıllarda da Constable ve onun yetiştirdiği araştırmacılar tarafından İstanbul Üniversitesi ve diğer bazı üniversiteler de imkanlar nisbetinde devam ettirilmiştir. İleriki sayfalarda bunlardan bir ikisi yer almaktadır.



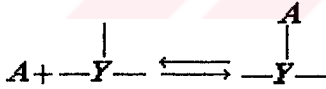
## BÖLÜM 1

### 1.1.ADSORPSİYON VE ADSORPSİYON İZOTERMLERİ

Adsorpsiyon, bir katı yada sıvının sınır yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayı olarak tanımlanabilir. Ayrıca adsorpsiyon bir denge olayıdır. Adsorpsiyon çalışmaları hızlar ve denge ile ilgilidir. Denge den sonra adsorbe edilen gaz miktarı, basınç, sıcaklık, adsorplayıcı madde ve yüzeyin tabiatına bağlı olarak saptanır. Verilen bir sistem için sıcaklık sabit tutulursa ve adsorpsiyon miktarı basıncın fonksiyonu olarak incelenirse elde edilen bağıntılar adsorpsiyon izotermi olarak isimlendirilir. Böyle izotermilerin bazıları ampirik diğerleri de teorik olarak elde edilmiştir. Teorik denklemlerden en basiti Langmuir izotermidir. (LANGMUIR, 1916 1918) Langmuir izotermi, adsorbe edilen moleküller arasında etkileşimlerin olmadığı mükemmel bir homojen yüzey üzerinde ideal bir adsorpsiyona uygulanan önemli bir izotermidir. Langmuir izotermi bu yüzden ideal gaz kanunlarına eşit olan adsorpsiyon teorisinde özel bir öneme sahiptir. İdeal adsorpsiyon denklemi yüzey kinetiğinde önemli bir rol oynar. Aşağıda bir kaç farklı durum için Langmuir izotermi çıkarılmıştır.

#### 1.1.1.Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

En basit durum, gaz atomları veya moleküllerin yüzeyde ayrılmadan tutunduğu haldir. Adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemi şekildeki gibi gösterilebilir.

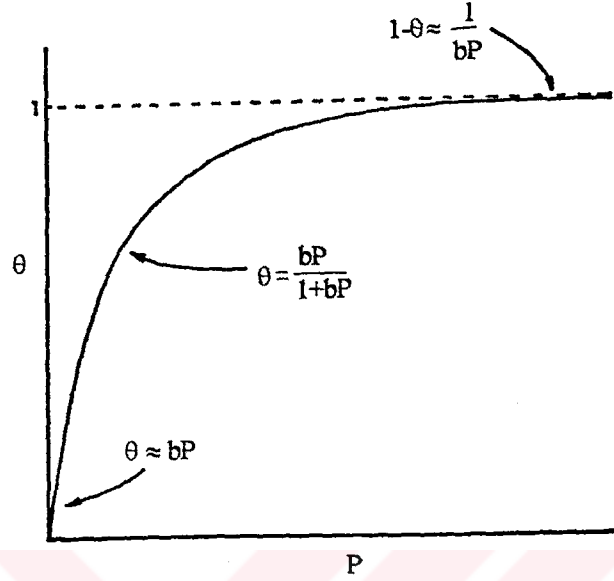


Langmuir'in kendi adıyla bilinen izotermi şöyle elde edilir. Yüzeyin adsorbe edilen moleküllerle kaplı kesri  $\theta$  olarak kabul edilirse, yüzeyin çıplak kesri  $1-\theta$  olacaktır. Adsorpsiyon hızı bu durumda, çıplak yüzeyin kesri ve gazın basıncı ile orantılı yani  $k_1 P(1-\theta)$  olacaktır. Burada P gazın basıncı,  $k_1$  ise hız sabitidir. Desorpsiyon hızı ise yüzeyin moleküllerle kaplı kesri ile orantılıdır. Yani  $k_{-1}\theta$  olarak ifade edilir. Denge halinde adsorpsiyon ve desorpsiyon hızları eşit olacağından

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_1}{k_{-1}} P = bP \quad (1.1)$$

Burada b,  $k_1 / k_{-1}$  hız sabitleri oranına eşittir. Bu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (1.2)$$

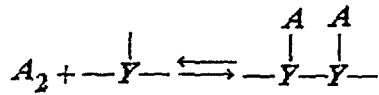


Şekil 1.1 Langmuir denklemine göre adsorpsiyon hali için yüzeyin kaplı kesri ve basınç arasındaki ilişki

Şekil 1.1' de bu denkleme tekabül eden davranış şekli yüksek ve düşük basınç limitlerinde gösterilmiştir.

### 1.1.2. Ayrılma İle Adsorpsiyon

Bazı hallerde yüzey üzerinde molekülün ayrılması ile de adsorpsiyon işleminin oluştuğunu ifade etmek mümkündür. Hidrojenin çoğu metal yüzeyler üzerinde her biri bir yüzey noktasını işgal ederek adsorbe olduğu bulunmuştur. Benzer şekilde metaller üzerinde adsorbe olan metan ( $CH_4$ ) genellikle  $CH_3$ ,  $CH_2$  ve hidrojen atomlarına ayrılır. Molekülün iki parçaya ayrıldığı durum şekildeki gibi gösterilebilir.



Adsorpsiyon işlemi gaz molekülü ile bir veya iki yüzey noktası arasında bir reaksiyon olarak düşünülmelidir. Eğer iki yüzey noktası ile reaksiyona girerse bu durumda reaksiyon hızı

$$v_i = k_i P (1 - \theta)^2 \quad (1.3)$$

gibi yazılabilir. Desorpsiyon işlemide adsorbe edilen iki atom arasındaki reaksiyonu içerir. Bu yüzden reaksiyon hızı kaplı yüzeyin kesrinin karesi ile orantılıdır.

$$v_{-1} = k_{-1}\theta^2 \quad (1.4)$$

Denge halinde hızlar eşit olduğu için,

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} P \right)^2 \quad (1.5)$$

$$= b^{1/2} P^{1/2} \quad (1.6)$$

Burada b, adsorpsiyon denge sabitidir ve  $k_1/k_{-1}$  oranına eşittir. Bu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\theta = \frac{b^{1/2} P^{1/2}}{1 + b^{1/2} P^{1/2}} \quad (1.7)$$

Basınç yeteri kadar düşükse  $b^{1/2} P^{1/2} \ll 1$  den çok fazla küçük olur. Bu durumda yüzeyin kaplı kesri  $P^{1/2}$  ile orantılı olur. Başka bir özel durum basıncın yüksek olduğu durumda meydana gelir. Bu durumda denklem 1.7 aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$1 - \theta = \frac{1}{1 + b^{1/2} P^{1/2}} \quad (1.8)$$

$b^{1/2} P^{1/2} \gg 1$  olduğu durumda, yüzeyin çıplak kesri  $(1-\theta)$ , basıncın karekökü ile ters orantılıdır.

### 1.2.3. İki Atom Veya Molekülün Adsorpsiyonu

Aynı yüzey üzerinde adsorbe olan iki gazın izotermi, iki madde içeren yüzey reaksiyonlarının kinetiği ile alakalı olarak çok önemlidir. A molekülleri ile kaplı yüzeyin kesri  $\theta$  ve B molekülleri ile kaplı yüzeyin kesri  $\theta'$  olsun. Bu durumda yüzeyin boş kalan kesri  $1-\theta-\theta'$  olacaktır. A ve B maddelerinin yüzeyde ayrılmaksızın adsorbe edildiği farzedilmiştir. Ayrılma hali için değişiklik kolayca yapılabilir. A'nın adsorpsiyon hızı

$$v_1 = k_1 P (1 - \theta - \theta') \quad (1.9)$$

ile verilir. Burada P, A'nın kısmi basıncıdır. A'nın desorpsiyon hızı ise

$$v_{-1} = k_{-1}\theta \quad (1.10)$$

dır. Denge halinde hızlar eşit olduğu için

$$\frac{\theta}{1-\theta-\theta'} = bP \quad (1.11)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $b$ ,  $k_1/k_2$  oranına eşittir. Aynı şekilde B gazı için denge halinde yukarıdaki işlemler yapılabilir.

$$\frac{\theta'}{1-\theta-\theta'} = b'P' \quad (1.12)$$

Burada  $P'$ , B'nin kısmi basıncıdır ve  $b'$ , B gazının adsorpsiyonu için denge sabitidir. Denklem 1.11 ve 1.12, A ve B gazları ile kaplı yüzey kesirleri için verilen çözümler eş zamanlı iki ayrı denklemdir.

$$\theta = \frac{bP}{1+bP+b'P'} \quad (1.13)$$

$$\theta' = \frac{b'P'}{1+bP+b'P'} \quad (1.14)$$

Denklem 1.13 için B gazı olmadığı zaman  $P'=0$  olacağından denklem 1.2 ye indirgenir. Diğer gazın basıncı arttığında diğer gazın azalması ile kaplı yüzeyin kesri denklem 1.13 ve 1.14 den görülebilir. Bu moleküller yüzey noktalarının sayısının sınırlı olmasından dolayı bir diğer molekül ile yarışma halindedir. Bazı özel hallerde iki gaz iki farklı yüzey noktasında adsorbe olabilir. Bu durumda ise moleküller arası herhangi bir yarışma yoktur denebilir. Örneğin denklem 1.2 her iki gaz için ayrı ayrı uygulanır.

## 1.2 REAKSİYON HIZLARI

Kimyasal bir reaksiyonun hızı, reaksiyona giren bir maddenin veya reaksiyon sonunda oluşan bir ürünün konsantrasyonundaki değişme olarak tanımlanır. Birçok reaksiyonlarda reaksiyona giren başlangıç maddelerinin kaybolması ya da yeni ürünlerin meydana gelişi kolaylıkla izlenebilir. Fakat incelenen bu reaksiyon çoğunlukla net reaksiyondur. Net reaksiyonu bilmek reaksiyonun tüm mekanizmasını anlamaya

yetmez. Gerçekte net reaksiyon birbirini takip eden birçok ara reaksiyonların toplamı olabilir. Bu ara reaksiyonlarda her biri son ürünlerin oluşumunda rol oynayan birer ara reaksiyonlardır. Eğer bir reaksiyon birçok ara reaksiyon üzerinden meydana geliyorsa, reaksiyon sırasında bazı ara ürünlerin ortaya çıkacağı açıktır. Fakat bu ara ürünler öteki ara reaksiyonlarda kullanılacağı için reaksiyon sonunda bunlara rastlanamaz.

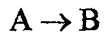
Reaksiyon hızının, reaksiyona giren herhangi bir maddenin konsantrasyonunun zamanla azalması veya reaksiyon sonunda meydana gelen ürünlerden herhangi birinin konsantrasyonunun zamanla artması olarak tanımlanmıştır. Söz gelimi, herhangi bir t anında reaksiyona giren maddelerden birinin konsantrasyonu c ise reaksiyon hızı v,

$$v = -\frac{dc}{dt} \quad (1.15)$$

olarak veya gene aynı t anında reaksiyonda meydana gelen ürünlerden birinin konsantrasyonu x ise reaksiyon hızı

$$v = \frac{dx}{dt} \quad (1.16)$$

şeklinde gösterilir. Birinci eşitlikteki eksi işareti reaksiyona giren maddenin konsantrasyonunun zamanla azaldığını; ikinci bağıntıdaki artı işareti ise meydana gelen ürünün zamanla arttığını göstermektedir. O halde



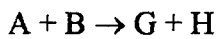
reaksiyonunda A ile B maddelerinin konsantrasyonları [A] ve [B] şeklinde gösterilirse, bu reaksiyonun hızı

$$v = -\frac{d[A]}{dt} \quad (1.17)$$

veya

$$v = \frac{d[B]}{dt} \quad (1.18)$$

bağıntılarından biri ile verilir. Benzer şekilde,

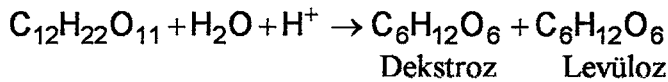


reaksiyonunun hızı da aşağıdaki eşitliklerden herhangi biri ile göstermek mümkündür.

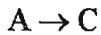
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[G]}{dt} = \frac{d[H]}{dt} \quad (1.19)$$

### 1.2.1.Kütlelerin Etkisi Kanunu:

Homojen reaksiyonlarda reaksiyon hızları üzerine reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonlarının etkisi, ilk kez 1850 yılında Wilhelmy tarafından sakkarozun sulu asidik çözeltilerdeki inversiyonu üstüne yapılan çalışmalarda ortaya atılmıştır. Wilhelmy, aşağıdaki reaksiyona göre meydana gelen inversiyon reaksiyonunda çözeltideki asidin konsantrasyonu ve sıcaklık sabit kaldığı takdirde reaksiyon hızının çözeltideki sakkaroz konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğunu göstermiştir.



Wilhelmy'nin deneysel sonuçlarına dayanarak ortaya attığı bu gerçek iki Norveçli kimyacı Guldberk ve Waage tarafından kütlelerin etkisi kanunu altında; " Basit kimyasal reaksiyonların hızları, reaksiyona giren her bir maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır." şeklinde ifade edilmiştir. Bu kanunu basitçe şöyle ifade edebiliriz;



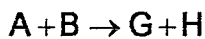
gibi basit bir bozunma reaksiyonunda reaksiyon hızı kütlelerin etkisi kanununa göre reaksiyona giren A maddesinin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Yani

$$v = k[A] \quad (1.20)$$

bağıntısı ile ifade edilebilir. Denklem 1.17 ve 1.18 denklem 1.20'ye göre verilen hız bağıntısı birleştirilirse reaksiyon hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k[A] \quad (1.21)$$

Burada k, reaksiyon hız sabitidir. İkinci örnek olarak,



şeklindeki genel bir reaksiyonu düşünelim. Kütlelerin etkisi kanununa göre reaksiyon hızı

$$v = k[A].[B] \quad (1.22)$$

şeklinde yazılabilir. Buradan da denklem 1.21 'dekine benzer şekilde

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[G]}{dt} = \frac{d[H]}{dt} = k[A][B] \quad (1.23)$$

bağıntısı yazılabilir. Reaksiyon hızlarını yazarken reaksiyona giren maddelerden kaç atom yada molekül varsa bu sayıları konsantrasyonların üssü olarak göstermemiz gerekir. Örneğin

$aA + bB + cC \rightarrow$  Reaksiyon ürünleri  
denklemi ile verilen genel bir reaksiyonun hızı,

$$v = k[A]^a[B]^b[C]^c \quad (1.24)$$

şeklinde yazılmalıdır. Kimyasal kinetikte reaksiyonlar, reaksiyonların mertebesi ve moleküleritesi olarak incelenmektedir. Bir reaksiyonun mertebesi, hız denkleminde giren konsantrasyon üslerinin toplamı olarak tanımlanmaktadır. Molekülerite ise reaksiyona giren atom, iyon yada moleküllerin sayısıdır.

## BÖLÜM 2

### 2.1. YÜZEY REAKSİYONLARI

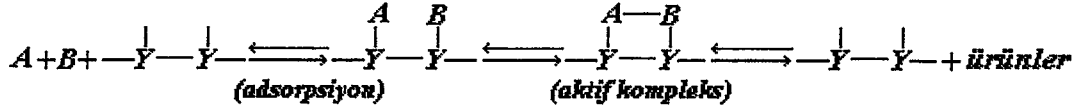
Gaz-katı sistemi için, katı yüzey üzerinde meydana gelen bir reaksiyon aşağıda verilen ardışık beş adımda meydana gelebilir.

- 1.Moleküllerin yüzeye doğru difüzyonlanması
- 2.Yüzeyde gazların adsorbe edilmesi
- 3.Yüzeyde reaksiyonun meydana gelmesi
- 4.Oluşan ürünlerin desorbe olması
- 5.Desorbe olan ürünlerin gaz ortamına difüzyonlanması

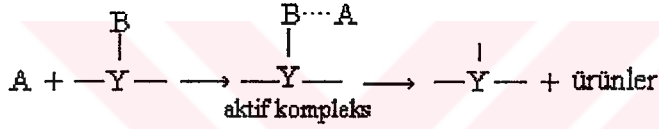
İlk zamanlarda difüzyon işleminin bu kademeler arasındaki en yavaş süreç olduğuna inanılıyordu ve ayrıntılı olarak hız belirleniyordu.Yüzey reaksiyonları üzerine yapılan daha detaylı incelemeler, gözenekli katalizörlerin kullanıldığı bazı teknik reaksiyonlarda difüzyonun yavaş olabileceğini gösterdi.Bu heterojen reaksiyonların daima belirli bir aktivasyon enerjisi içermesinden dolayıdır.Halbuki gaz halindeki difüzyon aktivasyon enerjisi içermez.Difüzyon işlemi bu yüzden tüm süreçten daha hızlıdır ve sürecin yavaş adımlarını teşkil edemez.Ancak genede Langmuir, yavaş bir adım olan difüzyon süreci için bir kaç farklı formda aynı tip tartışmayı inceledi.Difüzyon gaz fazındakinden daha yavaş olduğu için katı-sıvı reaksiyonlarında bazen hız belirleme adımı olabilir.Adsorpsiyon veya desorpsiyon işlemleri, heterojen reaksiyonlarda her ikisinde sezilebilir bir aktivasyon enerjisi ihtiva edebildiği için yavaş adımlarda olması çok daha muhtemeldir.Desorpsiyon için aktivasyon enerjisi özellikle daha yüksektir ve ürünlerin desorpsiyonunun bu yüzden çoğu reaksiyonlarda hız belirleme adımı olarak kullanılması muhtemeldir.Ürünlerin desorpsiyon hızı çoğu kez bilinemediği için pratikte 3. ve 4. adımları ayırmak daima uygun değildir.Tek bir adım gibi yüzey üzerindeki reaksiyonları incelemek alışılmıştır.Bu kavram gerçekte yüzey reaksiyonlarının alışılmış modern uygulamalarının temelidir.(LANGMUIR, 1921;et al 1940)Çalışma yüzeydeki reaktan moleküllerinin konsantrasyonu için bir ifade elde etmeyi ve yüzey konsantrasyonları ifadesinde gaz ürünlerinin oluşum hızını formüle etmeyi içerir.Hız, gaz konsantrasyonları ifadesinden elde edilebilir.Eğer tek bir reaktan varsa, yüzey reaksiyonu basit bir tek



moleküllü değişimdir. Eğer iki tane A ve B gibi molekül varsa , reaksiyon komşu yüzey noktalarında adsorbe edilen iki molekül arasında meydana gelebilir. Bunun olma olasılığı A ve B gazlarının ayrı ayrı konsantrasyon ile orantılıdır. A ve B arasındaki reaksiyon için Langmuir-Hinshelwood mekanizması şekildeki gibidir.



Yüzey reaksiyonları için başka bir mekanizma, Langmuir tarafından düşünülmüştür. Bu mekanizmaya göre reaksiyon bir gaz molekülü ve adsorbe edilmiş bir diğer molekül arasında oluşur. Bu mekanizma aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



A gazının tamamen adsorbe edilmesi gerekli değildir. Adsorbe edilen bir A molekülünün reaksiyona uğramadığı bu mekanizma basit bir şekilde önerilmiştir. Bu mekanizmalara daha çok Rideal tarafından ilgi gösterilmiştir. (RIDEAL, 1943) Bu kişiler yukarıdaki mekanizmayı belirli atom ve temel bileşimlere uyguladılar. Bu mekanizma, başka reaksiyon sistemlerinde de rol oynayabilir. Fakat tüm Langmuir-Rideal mekanizmaları, reaksiyonun adsorbe edilen iki gaz molekülü arasında olduğunu ifade eden Langmuir-Hinshelwood mekanizmaları kadar yaygın değildir. Yüzey reaksiyonları mekanizmaları ile ilgili önemli bir kavramda, reaksiyona giren moleküllerin sayısını ifade eden molekularitedir. Yüzey reaksiyonlarının molekularitesi teorik düşünceler ve deneysel sonuçların temeli üzerine reaksiyon kinetiklerinden anlaşılabilir. Tek bir maddeyi ihtiva eden reaksiyonlar genellikle tek moleküldür. Örneğin katalizlenmiş amonyak molekülünün yüzey mekanizması genellikle tek moleküldür. Diğer bir deyişle, değişik yüzeylerde (ALLEN and HINSHELWOOD, 1928) aset aldehitin bozunma kinetiği komşu iki yüzey noktasında adsorbe olan iki aset aldehit molekülünün bimoleküler bir reaksiyona uğradığı hipotezi üzerine yorumlanabilir. İki reaktan maddeyi içeren

reaksiyonlar cam üzerinde oksijen ve nitrik oksit arasındaki reaksiyon gibi genellikle bimolekülerdir. Reaktan molekülleri yüzeyden ayrıldığında reaksiyon bir atom, veya bir molekül arasında değişik reaksiyonları içerebilir.

### 2.1.1. MONOMOLEKÜLER YÜZEY REAKSİYONLARI

Tek bir reaktan molekülünün reaksiyona girdiği yüzey reaksiyonları basit bir şekilde Langmuir adsorpsiyon izotermi (denklem 1.2) ile ifade edilebilir. Langmuir izotermi yüzeyin moleküllerle kaplı kesri  $\theta$  ve gaz molekülünün basıncı ile ifade edilebilir.

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad (2.1)$$

Reaksiyon hızı yüzeyin gaz molekülleri ile kaplı kesri  $\theta$  ile orantılı olduğundan reaksiyon hızı aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$v = k_2 \theta \quad (2.2)$$

$$= \frac{k_2 b P}{1+bP} \quad (2.3)$$

Burada  $k_2$  reaksiyonun hız sabitidir. Bu formülasyon adsorpsiyon dengesinin reaksiyonun meydana gelişi ile karıştırılmadığı durum için yazılmıştır.

Hız ve basınç arasında denklem 2.3 de verilen bağıntı yüzeyin doluluğu ve moleküllerin basıncı ile ilişkili olan şekil 1.1' deki formül ile tamamen aynıdır. Yeteri kadar yüksek basınçta, hız basınçtan bağımsızdır. Bu durumda reaksiyon sıfırıncı mertebededir. Bu halde  $bP \gg 1$  olduğundan denklem 2.3

$$v = k_2 \quad (2.4)$$

gibi yazılabilir. Düşük basınçlarda yani  $bP \ll 1$  olduğu durumda denklem 2.3 'ü

$$v = k_2 b P \quad (2.5)$$

şeklinde yazabiliriz.

**Durdurma:**Yüzey reaksiyonlarında sık sık karşılaşılan durumlardan biri de yüzeyde adsorbe edilen reaktandan başka bir maddenin bulunmasıdır.Bunun sonucunda efektif yüzey alanı azalır.Yüzeyde bir A maddesinin tek moleküllü bir reaksiyona girdiğini farzedelim ve ayrıca reaksiyona girmeyen I maddesi de yüzeyde adsorbe olsun. Eğer yüzeyin A molekülleri ile kaplı kesri  $\theta$  ve I ile kaplı kesri  $\theta_I$  olsun.Yüzeyin A molekülleri ile kaplı kesri aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\theta = \frac{bP}{1+bP+b_iP_i} \quad (2.6)$$

Burada  $P_i$  , inhibitörün (Kimyasal reaksiyonun olmasını yada devam etmesini önleyen madde) kısmi basıncı ve  $b_i$ , I maddesi için adsorbsiyon denge sabitidir.Reaksiyon hızı  $k_2\theta$ ' ya eşit olduğundan aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$v = \frac{k_2 bP}{1+bP+b_iP_i} \quad (2.7)$$

Durdurucunun (inhibitör) yokluğunda denklem 2.7, denklem 2.3 'e indirgenir.Reaktan basıncı yeteri kadar düşük olduğu zaman yüzeyin reaktanla seyrek olarak kaplı olduğu bir durum meydana gelir.Denklem 2.7'deki  $bP$  ifadesi  $1+b_iP_i$  yanında ihmal edilebilir.Bu durumda zehirlenmiş reaksiyonun hızı

$$v = \frac{k_2 bP}{1+b_iP_i} \quad (2.8)$$

olur.Eğer inhibitör çok güçlü bir şekilde adsorbe olursa  $b_iP_i$  , 1 yanında çok büyük olur.Bu durumda hız ifadesi

$$v = \frac{k_2 bP}{b_iP_i} \quad (2.9)$$

şeklini alır.Reaksiyon bu durumda birinci dereceden olur ve reaksiyonun hızı, inhibitör basıncı ile ters orantılıdır. İnhibitör, bir reaksiyonun ürünü ise yukarıdaki denklemin özel bir hali ortaya çıkar.

### 2.1.2. Aktivasyon Enerjisi:

Denklem 2.3 de görünen  $k_2$  hız sabiti aşağıdaki gibi ifade edilen Arrhenius kanununa tabi olacaktır.

$$\frac{d \ln k_2}{dT} = \frac{E}{RT^2} \quad (2.10)$$

K denge sabitinin sıcaklıkla değişimi van't Hoff bağıntısına bağlı olarak verilir.

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{\lambda}{RT^2} \quad (2.11)$$

Burada  $\lambda$  adsorpsiyon esnasında her mol reaktan gazı için açığa çıkan ısıdır. Hızın sıcaklığa bağlı değişimi iki limit hal için düşünülebilir. Eğer gazın basıncı düşükse, hız denklem 2.5 ile verilir.

$$k' = k_2 K \quad (2.12)$$

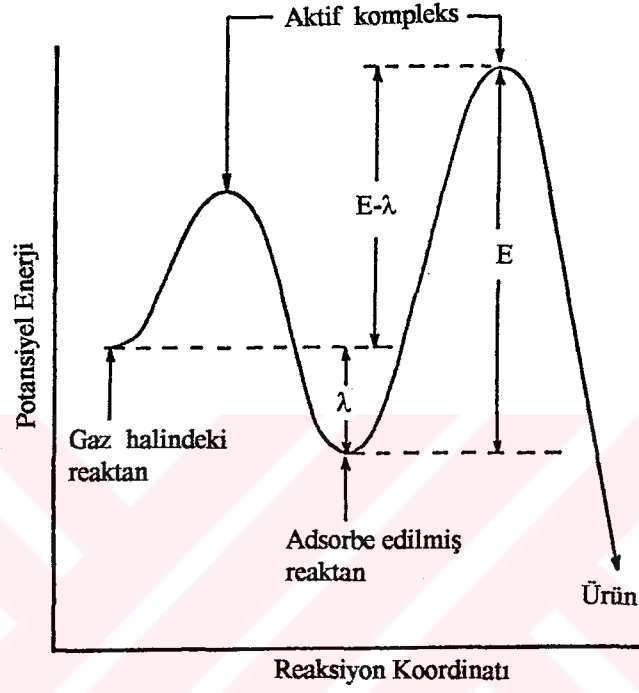
Denklem 2.10 ve 2.11 'i kullanırsak,

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K}{dT} \quad (2.13)$$

$$= \frac{E - \lambda}{RT^2} \quad (2.14)$$

Burada gözükten aktivasyon enerjisi  $E_a$  bu yüzden  $E - \lambda$  ile verilir. Eğer basınç yeteri kadar yüksekse denklem 2.4 uygulanır. Görünen aktivasyon enerjisi bu durumda gerçek aktivasyon enerjisine ( $E$ ) eşittir. Bu ilişkiler şekil 2.1 de gösterilen potansiyel enerji diyagramı ile gösterilebilir. Reaksiyon ilk önce adsorbe edilmiş hali vermek için ilk enerji engelinin üzerinden geçmeyi içerir. Sistem sonra  $E$  yüksekliğinde ikinci bir engelin üzerinden geçer. Basınç düşükse, reaktan moleküllerinin çoğu adsorbe edilmemiş haldedir. Aktive edilmiş hale geçmek için sadece  $E - \lambda$  enerjisini kazanmak zorundadır. Yüksek basınçta bununla birlikte denge, adsorbe edilmiş hali tercih eder. Sistem aktive edilmiş hale geçmek için  $E$  enerjisini kazanmak zorundadır.

Bir reaksiyon zehirlendiğinde, aktivasyon enerjisi inhibitörün adsorpsiyon enerjisi ile değişir. Burada birkaç farklı durum vardır. Denlem 2.9'a benzeyen en basiti reaktanın zayıfca ve inhibitörün kuvvetlice adsorbe olduğu durumdur.



Şekil 2.1 Tek moleküllü yüzey reaksiyonu için potansiyel enerji diyagramı

Zehirlenme sabiti  $K_i$  aşağıdaki denkleme göre değişir.

$$\frac{d \ln K_i}{dT} = -\frac{\lambda_i}{RT^2} \quad (2.15)$$

$\lambda_i$  zehirin adsorpsiyon ısısıdır. Bu denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$\frac{d \ln v}{dT} = \frac{d \ln k_2}{dT} + \frac{d \ln K}{dT} - \frac{d \ln K_i}{dT} \quad (2.16)$$

$$= \frac{E - \lambda + \lambda_i}{RT^2} \quad (2.17)$$

Görünen aktivasyon enerjisi bu yüzden,

$$E_a = E - \lambda + \lambda_i \quad (2.18)$$

ile verilir. Aktivasyon enerjisinin  $\lambda_i$  kadar artmasının sebebi bir molekül reaktanın adsorbe olması ve reaksiyona uğraması için bir molekül inhibitörün desorbe olmasıdır.

### 2.1.3. BİMOLKÜLER YÜZEY REAKSİYONLARI

Çoğu yüzey reaksiyonları komşu iki yüzey noktasında adsorbe olan iki molekül arasında meydana gelir. Bu Langmuir-Hinshelwood mekanizması olarak uygun bir şekilde gösterilmiştir. A ve B molekülleri arasındaki reaksiyonun hızı A ve B'nin komşu iki noktada adsorbe edilme olasılığı ile orantılıdır. Bu yüzeyin A ve B molekülleri ile kaplı kesirleri ile ( $\theta$  ve  $\theta'$ ) orantılıdır. Bu kesirler denklem 1.13 ve 1.14' de verilmiştir.

$$\theta = \frac{bP}{1+bP+b'P'} \quad (2.19)$$

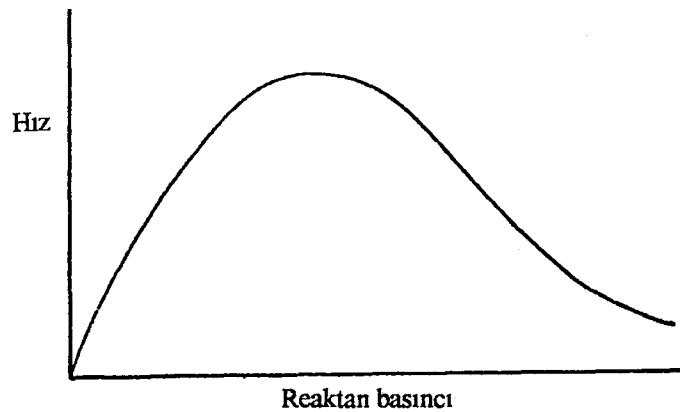
$$\theta' = \frac{b'P'}{1+bP+b'P'} \quad (2.20)$$

Bu durumda reaksiyon hızını,

$$v = k_2 \theta \cdot \theta' \quad (2.21)$$

$$v = \frac{k_2 b b' P P'}{(1+bP+b'P')^2} \quad (2.22)$$

ile verilir. Eğer  $P'$  basıncı sabit tutulursa ve  $P$  değiştirilirse hız şekil 2.2' ye göre değişir.



Şekil 2.2 Langmuir-Hinshelwood mekanizması ile ifade edilen bimoleküler reaksiyonlar için reaktan basıncı ile hız değişimi arasındaki sistematik ilişki

Hız önce artarak bir maksimumdan geçer, sonra azalır. Eğer P sabit tutulursa benzer değişim P' için de olur. Yüksek basınçta hızın azalmasının açıklaması, bir gazın basıncının arttırılması ile diğerini yerinden çıkarmasıdır. Maksimum hız yüzeyde maksimum A-B komşu çift sayısının varlığından dolayıdır. Denklem 2.22'nin iki özel hali düşünülebilir:

**1. Yüzeyin Seyrek Olarak Kaplı Olması:** Eğer P ve P' basınçları yeteri kadar düşükse bP ve b'P', 1 yanında ihmal edilebilir. Bu durumda hız denklemi,

$$v = k_2 b b' P P' \quad (2.23)$$

olur. Hem A hem de B birinci dereceden olduğu için reaksiyon ikinci mertebededir. Cam yüzey üzerinde oksijen ve nitrik oksit arasındaki reaksiyonu buna örnek olarak verebiliriz.

**2. Bir Reaktanın Çok Zayıfca Adsorbe Olması:** Eğer A reaktanı çok zayıf bir şekilde adsorbe olmuşsa denklem 2.14' de payda daki bP ihmal edilebilir ve hız denklemi

$$v = \frac{k_2 b b' P P'}{(1 + b' P')^2} \quad (2.24)$$

şeklini alır. Hız şimdi A basıncı ile orantılıdır. Fakat B'nin basıncı arttığı için hız önce artar, sonra bir maksimumdan geçer ve azalır. (Şekil 2.2) Hızdaki böyle bir maksimum platin üzerinde CO<sub>2</sub> ve hidrojen arasındaki reaksiyonda gözlenmiştir. Eğer B reaktanı yeteri kadar kuvvetli adsorbe olursa, b'P' >> 1 olur. Bu durumda hız denklemi

$$v = \frac{k_2 b P}{b' P'} \quad (2.25)$$

halini alır. Hız adsorbe edilen B reaktanının basıncı ile ters orantılıdır ve B' ye göre reaksiyonun derecesinin -1 olduğu söylenebilir. Belirli şartlar altında quartz yüzeyler üzerinde oksijen ve CO<sub>2</sub> arasındaki reaksiyonun hızı direkt olarak oksijenin basıncı ile ters orantılıdır.

## 2.2. YÜZEY HETEROJENLİĞİ

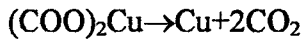
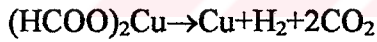
1925 yılında H.S. Taylor, katalizör yüzeyinin her tarafının katalitik özellik göstermediğini, yüzeyde bazı etken noktaların bulunduğunu ileri sürerek bu noktalara aktif merkezler adını vermiştir. Taylor'a göre katalizör yüzeyinde bazı sivri uç ve

çukurluklar bulunmaktadır.Katalizörün hazırlanış şekline ve katalizöre katılan yabancı maddelere göre bu örgü bozuklukları meydana getirilebilir yada çoğaltılabilir.Katalizör yüzeyinin farklı kısımlarında adsorbe olan moleküllerin değişik adsorplanma ısıları göstermeleri yüzeydeki bu düzensizliği doğrulamaktadır.Örneğin demir yüzeyinde amonyanın adsorplanma ısıları amonyak miktarı ile gittikçe azalmaktadır.Bu sonuç, katalizör yüzeyinin homojen olmadığını, yüzeyde adsorplanmanın daha kolay yada daha zor olduğu farklı noktaların bulunduğunu göstermektedir.Aşağıdaki tabloda (PEKİN,1970) amonyanın demir üzerindeki adsorplanma ısılarının amonyak miktarına göre değişimi görülmektedir.

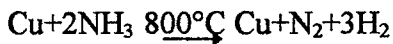
Tablo 2.1 Amonyanın demir üzerindeki adsorplanma ısılarının Amonyak miktarına göre değişimi

Adsorbe Olan Amonyak Miktarı cm <sup>3</sup>	2	4	6	8	10	12	14
Adsorpsiyon ısıları k.cal/mol	18	16	14	12.5	11.3	10.5	9.4

Katalizörlerin hazırlanışlarına göre farklı aktiviteler göstermesi de aktif merkezler teorisini doğrulamaktadır.Söz gelimi, fiziksel ve mekaniksel yollarla temizlenmiş yada elektrolitik yolla hazırlanmış bakır katalizörü etken değildir.Oysa

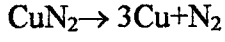


ayrışma reaksiyonlarına göre hazırlanmış yada bakır oksidin H<sub>2</sub> ile 400°C sıcaklıkta indirgenmesi sonucunda elde edilmiş bakır çok yüksek katalitik etki göstermektedir.Aktif bir katalizörün belirli bir sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra etkenliği azalır.Çünkü bu sırada katalizör yüzeyinde girinti ve çıkıntılar, yani düzensizlikler ortadan kalkmakta ve yüzey daha düz hale gelmektedir.Kristal örgüsündeki bozulmaların katalizör yüzeyini daha aktif hale soktuğuna en iyi örneklerden biri olarak,





reaksiyonuna göre hazırlanan bakırın çok aktif oluşunu gösterebiliriz.Çünkü reaksiyon sırasında Cu kristalleri arasında bir miktar  $\text{CuN}_2$  meydana gelmekte ve bu bileşik  $800^\circ\text{C}$  de ufak patlamalar halinde

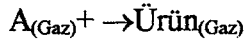


reaksiyonuna göre bakıra dönüşürken, bakır kristallerindeki örgüler parçalanmaktadır.Katalizörler hazırlanırken çoğu kez taşıyıcı denilen ve üzerine katalizör dağıtılan ve çöktürülen amyant, alüminyum oksit,kömür v.b. gibi maddeler kullanılır.Taşıyıcı üzerinde dağıtılan katalizörün kristal sabitlerinin, saf katalizörün kristal sabitlerinden farklı olduğu bulunmuştur.Bu çalışmalarda taşıyıcıların katalizör yüzeyindeki aktif merkezleri arttırdığı kanısını doğrulamaktadır.Ancak katalizör yüzeyinin küçük bir kesrini örtmeye yetecek miktarda zehirler tarafından katalizörün aktivitesinin tamamen ortadan kalkması da aktif merkezler teorisini doğrulamaktadır.

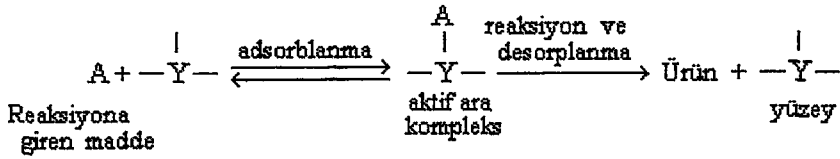
## BÖLÜM 3

### 3.1.GAZ FAZI REAKTİFLERİ İLE KATI YÜZEY ARASINDAKİ REAKSİYONLAR

Bu bölümde gaz-katı sistemlerinde gaz fazının reaktifleri ile katı yüzeyin aktif alanları arasındaki heterojen katalitik reaksiyonlar inceleme konusu yapılmıştır.



şeklindeki yüzey reaksiyonlarının mekanizması şekildeki gibidir.



Bu mekanizmaya göre gaz fazında bulunan bir molekül yüzey tarafından adsorbe edilmekte ve reaksiyon sonunda oluşan ürünler yüzeyi hemen terketmektedir. Burada gaz molekülünün tek bir aktif alana tutunduğu durum ile iki aktif alana tutunduğu durum göz önüne alınmıştır.

#### 3.1.1.Gaz Fazında Bulunan Bir Molekülün Tek Bir Aktif Alana Tutunması:

Bu durumda gaz fazında bulunan bir molekül yüzeydeki bir aktif alan(AKTAN, 1977) tarafından tutulmakta ve bozunma reaksiyonlarında olduğu gibi reaksiyon sonucu oluşan ürünler yüzeyi terketmektedir. Reaksiyon hızı bir t anında gazın (a-x) konsantrasyonu ve yüzeyin örtülü olmayan kesri ile orantılıdır. Buna örnek olarak azot oksidolün 600-1200°C arasında ısıtılmış Pt (platin) tel üzerindeki bozunma reaksiyonu verilebilir. Böyle bir reaksiyonun hızı, reaksiyon hızları ve kütlelerin etkisi kanunu bilgilerinden yararlanarak

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(Y-\theta) \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $\theta$ , denklem 1.2 deki Langmuir ifadesidir.  $\theta$  değerini yukarıdaki denklemde yerine yazarsak,

$$\frac{dx}{dt} = (a-x) \left( Y - \frac{bx}{1+bx} \right) \quad (3.2)$$

denklemini elde ederiz. Burada a, gazın t=0 anındaki konsantrasyonu, Y yüzeyin aktif alanı, b adsorpsiyon denge sabiti ve x adsorplanan madde miktarıdır. Bu denklem değişkenlerine ayrılabilen bir diferansiyel denklem olduğundan

$$\frac{(1+bx)dx}{(a-x)[Y+bx(Y-1)]} = kt \quad (3.3)$$

şeklinde yazabiliriz. Basit kesirlere ayırma kuralını uygularsak;

$$\frac{1+bx}{(a-x)[Y+bx(Y-1)]} = \frac{A}{(a-x)} + \frac{B}{[Y+bx(Y-1)]} \quad (3.4)$$

denklemini yazabiliriz. Buradan A ve B katsayılarını

$$A = \frac{ab+1}{[Y+ab(Y-1)]}, \quad B = -\frac{b}{[Y+ab(Y-1)]} \quad (3.5)$$

elde ederiz. A ve B katsayılarını denkleminde yerine koyarsak;

$$\frac{ab+1}{[Y+ab(Y-1)]} \int \frac{dx}{(a-x)} - \frac{b}{[Y+ab(Y-1)]} \int \frac{dx}{[Y+bx(Y-1)]} = \int kt \quad (3.6)$$

elde ederiz. t=0 için x=0 sınır şartını kullanıp denklemin çözerek;

$$\begin{aligned} & -\frac{ab+1}{[Y+ab(Y-1)]} \ln(a-x) - \frac{1}{(Y-1)[Y+ab(Y-1)]} \ln[Y+ab(Y-1)] + \\ & \frac{ab+1}{[Y+ab(Y-1)]} \ln a + \frac{1}{(Y-1)[Y+ab(Y-1)]} \ln Y = kt \end{aligned} \quad (3.7)$$

Gazın başlangıçtaki a konsantrasyonunu ve yüzeyin aktif alanı Y'yi 1 alırsak,

$$kt = -(b+1)\ln(1-x) - bx \quad (3.8)$$

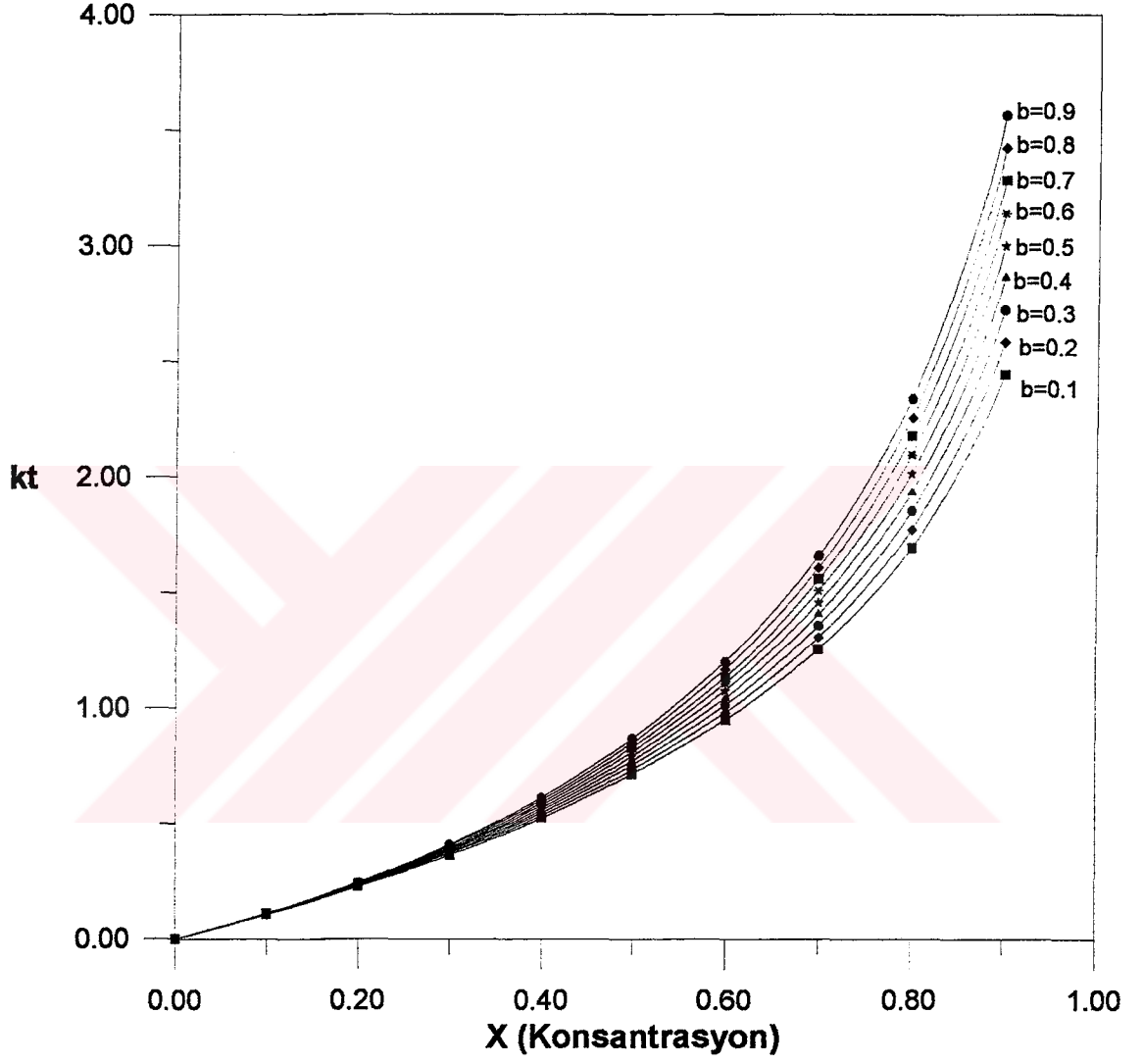
denklemini elde edilir. Bu denklemin değişen adsorpsiyon denge sabiti b'nin  $0 < b < 1$  ve  $b > 1$  durumları için kt'nin x'e göre aldığı değerler tablo 3.1 ve tablo 3.2 de gösterilmiştir. Bu değerlerden faydalanarak çizilen eğriler şekil 3.1 ve 3.2 de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Artan b değerleri için kt'nin x'e göre aldığı değerler

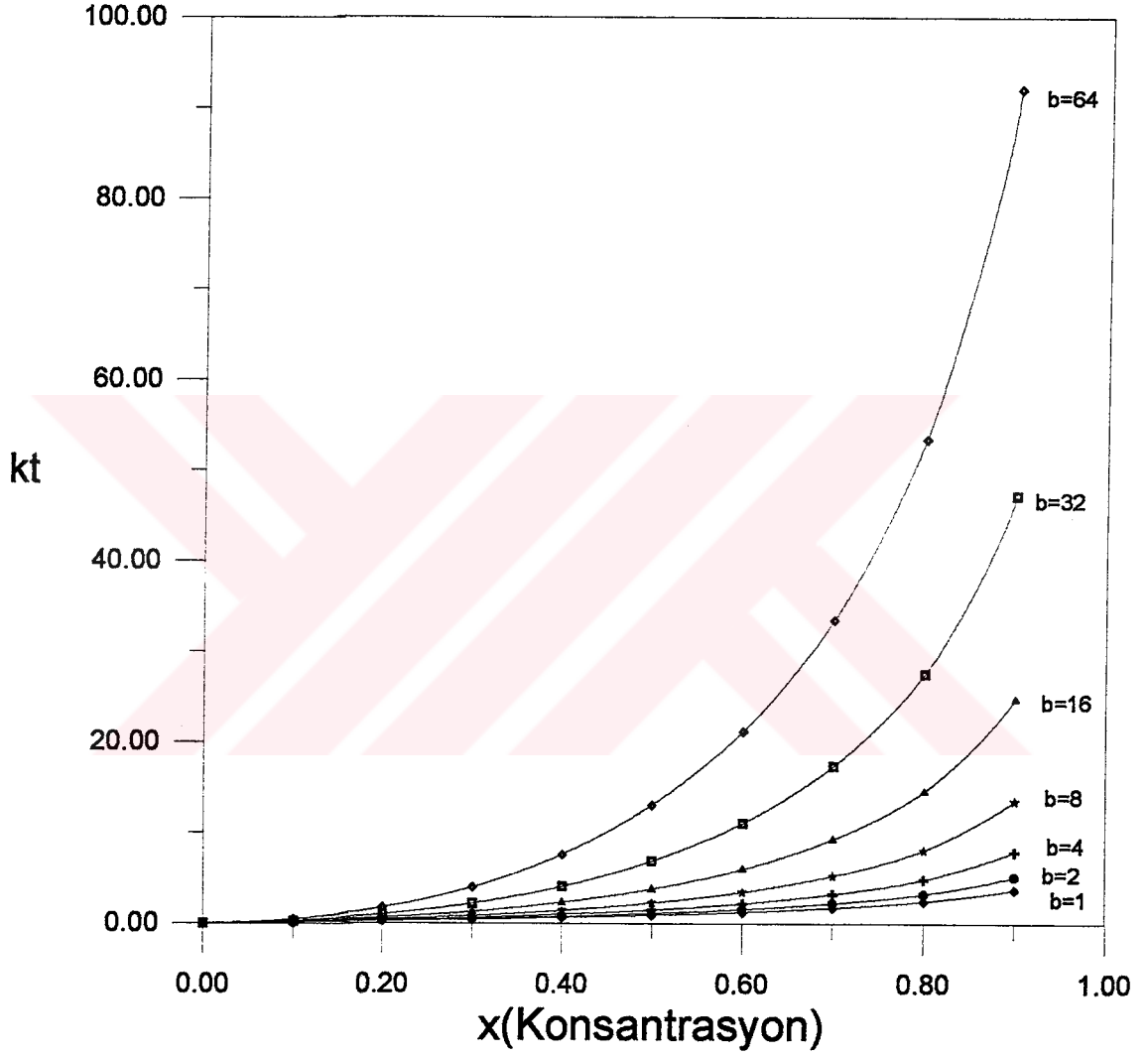
	b=0.1	b=0.2	b=0.3	b=0.4	b=0.5	b=0.6	b=0.7	b=0.8	b=0.9
x	kt								
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1	0.105	0.106	0.107	0.107	0.108	0.109	0.109	0.109	0.11
0.2	0.225	0.227	0.23	0.232	0.234	0.237	0.239	0.241	0.243
0.3	0.362	0.368	0.373	0.379	0.385	0.39	0.396	0.402	0.407
0.4	0.521	0.532	0.544	0.555	0.566	0.577	0.588	0.599	0.61
0.5	0.712	0.731	0.751	0.77	0.789	0.809	0.828	0.847	0.866
0.6	0.947	0.979	1.011	1.042	1.074	1.106	1.137	1.169	1.2
0.7	1.254	1.304	1.355	1.405	1.455	1.506	1.556	1.607	1.657
0.8	1.69	1.771	1.852	1.933	2.014	2.095	2.176	2.256	2.337
0.9	2.442	2.583	2.723	2.863	3	3.14	3.284	3.424	3.564

Tablo 3.2. Artan b değerleri için kt'nin x'e göre aldığı değerler.

	b=1	b=2	b=4	b=8	b=16	b=32	b=64
x	kt						
0	0	0	0	0	0	0	0
0.1	0.11	0.116	0.126	0.148	0.191	0.276	0.448
0.2	0.245	0.269	0.315	0.408	0.593	0.963	1.704
0.3	0.413	0.470	0.583	0.810	1.263	2.170	3.984
0.4	0.621	0.732	0.954	1.397	2.284	4.057	7.603
0.5	0.886	1.079	1.465	2.238	3.783	6.873	13.054
0.6	1.232	1.548	2.181	3.446	5.976	11.037	21.158
0.7	1.709	2.211	3.219	5.235	9.276	17.331	33.458
0.8	2.418	3.228	4.847	8.084	14.560	27.511	53.413
0.9	3.705	5.107	7.912	13.523	24.743	47.185	92.068



Şekil 3.1 Artan adsorpsiyon denge sabiti için  $kt$ ' nin konsantrasyona göre değişimi



Şekil 3.2. Aratan adsorpsiyon denge sabiti  $kt$ 'nin konsantrasyona göre değişimi

### 3.1.2. Gaz Fazında Bulunan Bir Molekülün İki Aktif Alana Birden Tutunması

#### 3.1.2.1. Eğer adsorpsiyon denge sabiti küçük değerler alıyorsa ( $0 < b < 1$ );

İnceleme konusu yapılan bu hale göre, gaz fazında bulunan moleküllerden biri yüzeyde iki aktif alan (AKTAN,1984) tarafından tutulmakta ve reaksiyona girdikten

hemen sonra oluşan ürünler yüzeyi terketmektedir. Reaksiyon hızı bir t anında gazın (a-x) konsantrasyonu ve yüzeyin örtülü olmayan kesri  $(Y-2\theta)^2$  ile orantılıdır. Bu durumda hız denklemini reaksiyon hızları ve kütlelerin etkisi kanunu ile ilgili bilgilerden faydalanarak

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(Y-2\theta)^2 \quad (3.9)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada k hız sabiti, Y yüzeyin aktif alanı, a gazın t=0 anındaki konsantrasyonudur.  $\theta$  değerini yerine koyarsak,

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \left( Y - \frac{2bx}{1+bx} \right)^2 \quad (3.10)$$

denklemini elde ederiz. Bu denklemde a=1, Y=1 alınırsa,

$$\frac{dx}{dt} = k \frac{(1-x)(1-bx)^2}{(1+bx)^2} \quad (3.11)$$

denklemini elde ederiz. Bu denklem değişkenlerine ayrılabilen bir diferansiyel denklem olduğundan

$$\frac{(1+bx)^2 dx}{(1-x)(1-bx)^2} = k dt \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denkleme basit kesirlere ayırma kuralını uygularsak,

$$\frac{(1+bx)^2}{(1-x)(1-bx)^2} = \frac{A}{1-x} + \frac{B}{1-bx} + \frac{C}{(1-bx)^2} \quad (3.13)$$

şeklinde ayırabiliriz. Bu denklemde paydaları eşitler ve gerekli düzenlemeleri yaparsak,

$$b^2x^2 + 2bx + 1 = (b^2A + bB)x^2 - (2bA - (b+1)B - C)x + A + B + C \quad (3.14)$$

denklemini elde ederiz. Buradan

$$\begin{aligned} b^2A + bB &= b^2 \\ -2bA - (b+1)B - C &= b^2 \\ A + B + C &= 1 \end{aligned} \quad (3.15)$$

ifadelerini elde ederiz. Bu denklemlerden faydalanarak A, B ve C katsayıları aşağıdaki gibi buluruz.

$$\begin{aligned} A &= \frac{(b+1)^2}{(b-1)^2} \\ B &= \frac{-4b^2}{(b-1)^2} \\ C &= \frac{4(b^2-b)}{(b-1)^2} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Bu katsayıları kullanarak denklem 3.13'ü aşağıdaki gibi yazabiliriz.

$$\int \frac{(b+1)^2 dx}{(b-1)^2(1-x)} + \int \frac{-4b^2 dx}{(b-1)^2(1-bx)} + \int \frac{4(b^2-b)dx}{(b-1)^2(1-bx)^2} = \int k dt \quad (3.17)$$

Yukarıdaki denklemi çözersek,

$$-\frac{(b+1)^2}{(b-1)^2} \ln(1-x) + \frac{4b}{(b-1)^2} \ln(1-bx) + \frac{4}{(b-1)^2} \frac{1}{(1-bx)} + c = kt \quad (3.18)$$

Burada c sabitini bulmak için  $t=0$  da  $x=0$  sınır şartını kullanırsak,

$$c = -\frac{4}{(b-1)} \quad (3.19)$$

elde edilir. c'yi denklem 3.19 da yerine koyarsak

$$kt = -\frac{(b+1)^2}{(b-1)^2} \ln(1-x) + \frac{4b}{(b-1)^2} \ln(1-bx) + \frac{4}{(b-1)} \left( \frac{bx}{1-bx} \right) \quad (3.20)$$

denklemi elde edilir. Bu denklemde  $\ln$ 'li ifadeleri bölüm şeklinde yazarsak, denklem 3.9'un çözümü olan aşağıdaki denklemi elde ederiz.



$$kt = \frac{1}{(b-1)^2} \ln \frac{(1-bx)^{4b}}{(1-x)^{(b+1)^2}} + \frac{4}{(b-1)} \left[ \frac{bx}{1-bx} \right] \quad (3.21)$$

Denklem 3.21'e göre adsorpsiyon denge sabiti b'nin artan değerleri için kt'nin x'e göre aldığı değerler tablo 3.3 de gösterilmiştir.

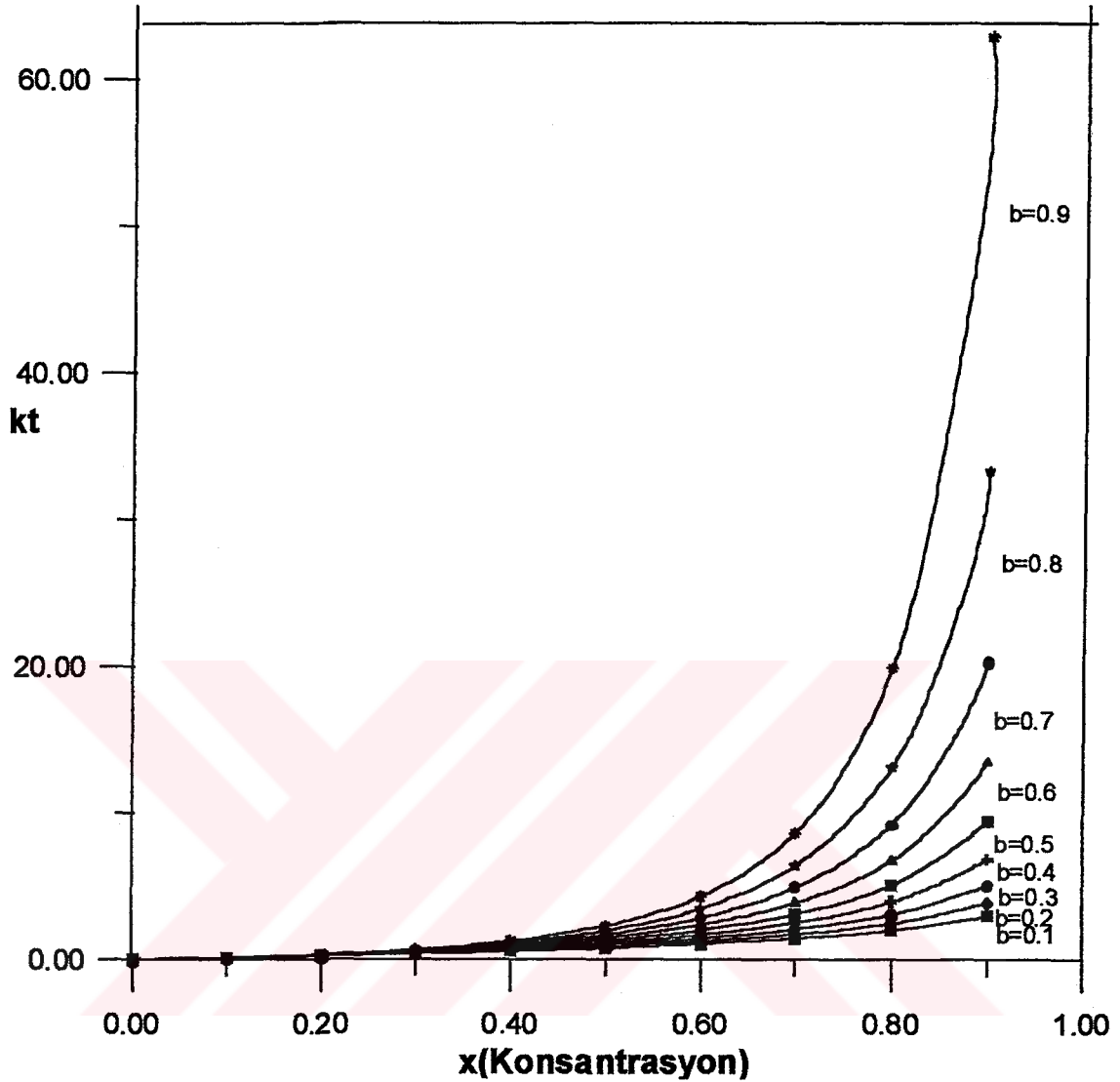
Tablo 3.3 Artan adsorpsiyon denge sabiti için kt' nin x' e bağlı olarak aldığı değerler

	b=0.1	b=0.2	b=0.3	b=0.4	b=0.5	b=0.6	b=0.7	b=0.8	b=0.9
x	kt								
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.1	0.107	0.109	0.112	0.114	0.116	0.119	0.121	0.124	0.127
0.2	0.232	0.242	0.253	0.264	0.276	0.289	0.302	0.316	0.332
0.3	0.380	0.406	0.434	0.464	0.498	0.534	0.575	0.619	0.669
0.4	0.557	0.610	0.669	0.736	0.812	0.898	0.997	1.112	1.244
0.5	0.776	0.872	0.984	1.115	1.270	1.454	1.676	1.945	2.277
0.6	1.054	1.220	1.419	1.663	1.964	2.341	2.820	3.443	4.274
0.7	1.428	1.706	2.056	2.502	3.081	3.851	4.901	6.388	8.595
0.8	1.976	2.450	3.074	3.911	5.065	6.711	9.169	13.076	19.882
0.9	2.953	3.835	5.057	6.802	9.395	13.454	20.303	33.243	62.843

Tablo 3.3 deki değerlerden faydalanılarak çizilen eğri şekil 3.3 de gösterilmiştir. Adsorpsiyon denge sabitinin 1'den çok büyük olduğu durumlarda aldığı bazı değerler tablo 3.4 de gösterilmiştir.

Tablo 3.4 Adsorpsiyon denge sabitinin  $b \gg 1$  değerleri için kt' nin x'e göre değişimi

	b=30	b=35	b=40	b=45	b=50	b=55	b=60
x	kt						
0	0	0	0	0	0	0	0
0.1	0.012	0.064	0.095	0.114	0.127	0.136	0.142
0.2	0.319	0.329	0.334	0.334	0.334	0.332	0.329
0.3	0.549	0.542	0.524	0.526	0.518	0.511	0.504
0.4	0.775	0.756	0.74	0.725	0.712	0.701	0.691
0.5	1.02	0.991	0.967	0.947	0.93	0.915	0.902
0.6	1.305	1.266	1.235	1.209	1.188	1.170	1.154
0.7	1.658	1.609	1.57	1.539	1.513	1.492	1.473
0.8	2.142	2.081	2.034	1.996	1.964	1.938	1.916
0.9	2.952	2.873	2.813	2.765	2.726	2.693	2.665



Şekil 3.3 Artan adsorpsiyon denge sabiti  $b$  için  $kt$ 'nin  $x$ 'e göre değişimi

### 3.1.2.2. Adsorpsiyon denge sabiti büyük değerler alıyorsa ( $b \gg 1$ ):

Bu takdirde ise 3.21 denkleminde  $b$  için büyük değerler uygulandığında reaksiyon hız sabitinin yüzey konsantrasyonuna bağlı olmaksızın değiştiği görülmektedir. (tablo 3.4) Bu durumda da reaksiyon hızının 3.9 nolu denklemde eşitliğin sağ tarafındaki terimlerden yüzey konsantrasyonu ile ilgili olan  $(Y-2\theta)^2$  ile değil, gazın konsantrasyonu ile yani  $(a-x)$  ile orantılı olduğu sonucuna varılır. Bu durumda reaksiyon hızı

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \quad (3.22)$$

ile ifade edilebilir. Bu denklemi çözersek,

$$\frac{dx}{a-x} = k dt \quad (3.23)$$

$$-\ln(a-x) = kt + c \quad (3.24)$$

$t=0$  için  $x=0$  alınırsa,

$$c = -\ln a$$

elde edilir. Buradan

$$kt = \ln\left(\frac{a}{a-x}\right) \quad (3.25)$$

denklemini elde ederiz. Bu denklemde  $a=1$  alınırsa 3.25 denklemini aşağıdaki gibi yazabiliriz.

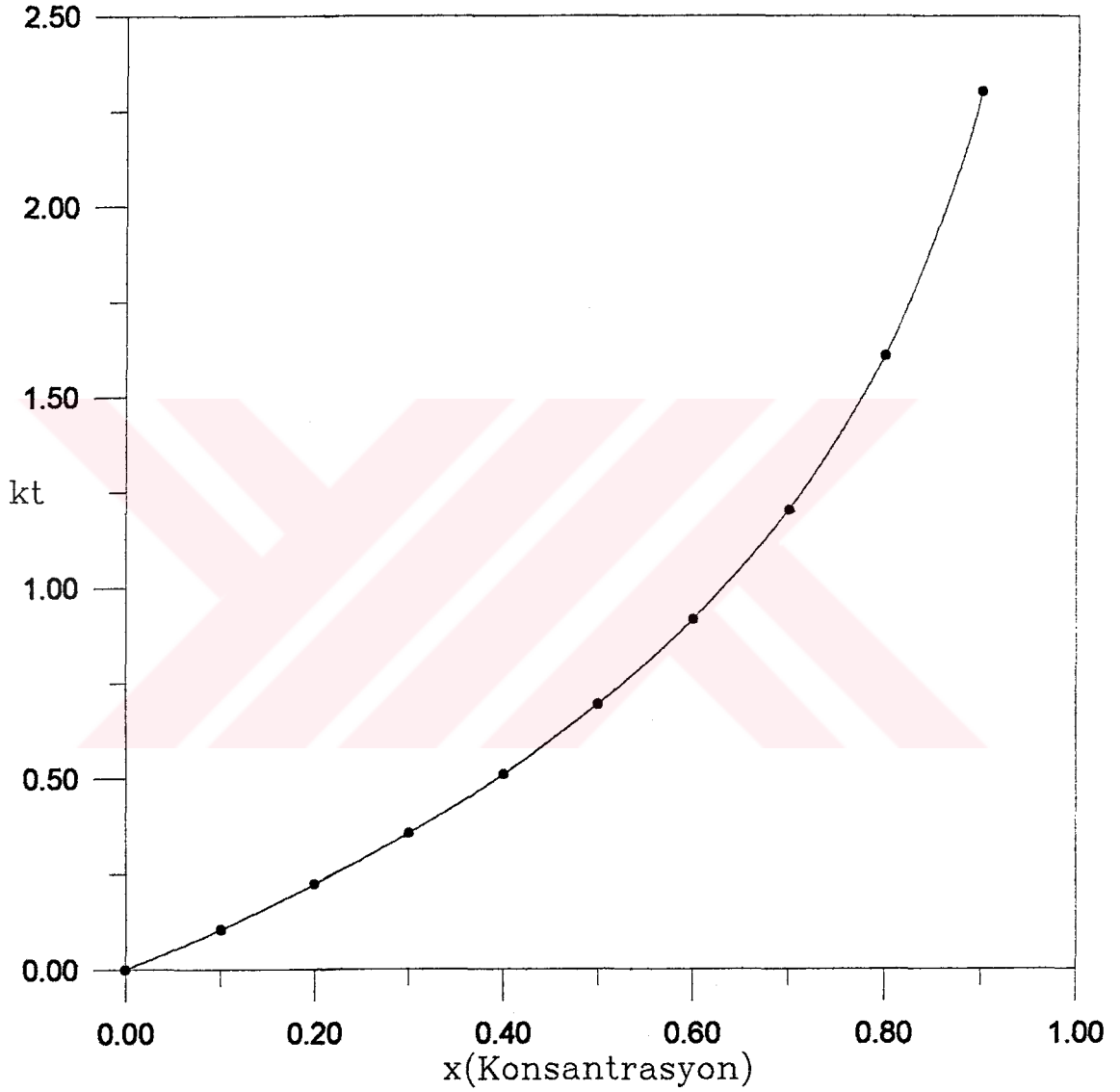
$$kt = \ln\left(\frac{1}{1-x}\right) \quad (3.26)$$

Bu denkleme bir örnek olarak metalik bakırda  $\text{AgNO}_3$  'ün sudaki çözeltisinin  $6\text{C}^\circ - 30\text{C}^\circ$  arasındaki sıcaklıktaki reaksiyonu verilebilir. (YİĞİT and CONSTABLE, 1966)

Tablo 3.5 Denklem 3.26 için  $kt$ 'nin konsantrasyona göre değişimi

x	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
kt	0	0.105	0.223	0.356	0.510	0.693	0.916	1.203	1.609	2.302

Tablo 3.4 den faydalanarak denklem 3.26'nin grafiği şekil 3.3 de gsterilmiştir.

şekil 3.4 Denklem 3.26 için  $kt$ 'nin konsantrasyona göre değişimi

## SONUÇ

Bu çalışmada, gaz fazı reaktifleri ile katı yüzeyin aktif alanları arasındaki reaksiyonlar için

1. Gaz fazında bulunan bir molekülün bir aktif alana tutunması hali için reaksiyon hızını belirleyen ifade olarak

$$kt = -(b + 1)\ln(1 - x) - bx$$

denklemini elde edilmiştir.

2. Gaz fazında bulunan bir molekülün iki aktif alana birden tutunması durumunda ise,

a) Adsorpsiyon denge sabitinin küçük değerleri için ( $0 < b < 1$ )

$$kt = \frac{1}{(b-1)^2} \ln \frac{(1-bx)^{4b}}{(1-x)^{(b+1)^2}} + \frac{4}{b-1} \left[ \frac{bx}{1-bx} \right]$$

denklemini elde edilmiştir.

b) Adsorpsiyon denge sabitinin büyük değerleri için ( $b \gg 1$ ) ise

$$kt = \ln \left( \frac{1}{1-x} \right)$$

denklemini elde edilmiştir.

Bu denklemlere sayısal değerler uygulanarak elde edilen tablo ve grafikler yorumlandığında denilebilirki,

Moleküllerin tek bir aktif alana tutunduğu durum için adsorpsiyon denge sabitinin artışına bağlı olarak reaksiyon hızında artmaktadır. Çünkü, adsorpsiyon denge sabitinin artması ile yüzeyin aktifliği, dolayısıyla reaksiyon hızı artmaktadır. Ayrıca yüzeyin her tutunma olayından sonra serbest kaldığı düşünülürse reaksiyon hızının adsorpsiyon denge sabitine bağlı olarak artması bir ölçüde tabiidir. Bağlılıkların vermiş olduğu grafiklerden elde edilen veriler bu konu ile ilgili deneysel bilgilerle uyum içindedir. Ancak 2. Durumun 2. şikkı için  $b > 1$  değerleri için 3.9 nolu reaksiyon hız denklemindeki yüzey konsantrasyonuna tekabül eden eşitliğin sağ tarafındaki ikinci terimin yani  $(Y-2\theta)^2$ 'nin reaksiyon hızında etkin bir rol oynamadığı da görülmektedir. Bu durumda reaksiyon hızı

yüzey konsantrasyonu ile değilde sadece gaz konsantrasyonu yani 3.9 nolu eşitliğin sağ tarafındaki ilk terim olan  $(a-x)$  ile orantılı olarak değişmektedir. Ayrıca söz konusu gelişmede bu konudaki deneysel verilerle uygun düşmektedir. Sonuç olarak incelenen yüzey reaksiyonları için reaksiyon hızlarını ifade eden uygun matematik modellerin elde edilmesine çalışılmıştır.



**KAYNAKLAR**

AKTAN, İstanbul Üniv.Fen.Fak.Mec.Seri C,42-43(1977)

İstanbul Üniv.Fen.Fak.Mec.Seri C,31-37 (1984)

ALLEN and HINSHELWOOD, Proc.Roy.Soc.London,A121,141(1928)

CONSTABLE, Proc.Soc.A108,355-378 (1925)

EMMET and KUMMER, J.Chim.Phys.,47,67 (1950)

HINSHELWOOD, "Kinetics of Chemical Change" Clarendon Press,Oxford  
p.145,(1926);p.187,(1940)

LANGMUIR, J.Am.Chem.Soc.,38,2221 (1916)

J.Am.Chem.Soc.,40.1361 (1918)

Trans.Faraday Soc.,17,621 (1921)

PEKİN,Fizikokimya Dersleri 3, Ege Üniv. Basımevi,1970

RIDEAL, Proc.Cambridge Phil.Soc.,35,130 (1939)

Chem.Ind. (London), 62,335 (1943)

J.Chim.Phys.,47,67 (1950)

RIVIERE, Physics Bulletin, 20,85 (1969)

ROBERTS, Proc. Soc. A152,445 (1935)

SOMARJAI,Surf.Sci.34,156 (1973)

TAYLOR, J.Am.Chem.Soc. 53,578 (1931)

Chem.Rev. 9,1 (1931)

YİĞİT and CONSTABLE, İstanbul Üniv.Fen.Fak.Mec.Seri C Tome 31 (1966)

## ÖZGEÇMİŞ

01-06-1971 tarihinde Erdemli'de doğdum. İlk öğrenimimi 1982 yılında Akdeniz İlkokulunda tamamladım. Orta öğrenimimi 1982-1985 yılları arasında Erdemli Lisesi orta kısmında, lise öğrenimimi 1985-1988 yılları arasında Erdemli Lisesinde tamamladım. 1989 yılında kayıt olduğum Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Ed. Fak. Fizik Bölümünden 1993 yılında mezun oldum. 1996 yılında YTÜ Fen. Ed. Fak. Fizik Bölümünde çalışmaya başladım. Halen aynı kuruluştta çalışmaya devam etmekteyim.

