

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

1. hafta

Dr. Raşit SEZER

Metalurjik bir prosesin tasarlama aşamasında;

kullanılan malzeme/cihaz ve uygulanacak yöntem belirlenirken ilk önce şu 2 sorunun cevaplanması gerekir;

1. Hangi reaksiyonların oluşması beklenmektedir?

(Termodinamik)

2. Sistem dengeye ulaşıncaya kadar bu reaksiyonların hızı nedir?

(Kinetik)

Kinetik

Fiziksel taşıma olaylarının ve Kimyasal reaksiyonların

Hızını ve Mekanizmasını,

Madde ve enerjiye ilişkin özellikler yardımıyla araştıran
bilim dalıdır.

1. Kimyasal kinetik
2. Fiziksel kinetik

Kimyasal kinetik

- Kimyasal reaksiyon;
maddeyi oluşturan moleküllerin kişiliklerinin değişmesidir.
Moleküldeki bağların parçalanması ve yeniden oluşmasıdır.
- Kimyasal kinetik;
Reaksiyon hızını etkileyen faktörleri,
Zaman bağıntısını,
Reaksiyon mekanizmasını
Araştıırır ve açıklar.

Fiziksel kinetik

- Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan

Malzemelerin ve

Enerjinin

Taşınımı ile ilgilenir.

Kinetik niçin önemli

Proses içindeki

olayların planlanabilmesi,
şartların mükemmelleştirilmesi,
veya olaya müdahale edilmesi

için reaksiyon mekanizmasının anlaşılması gereklidir.

Metalurjide sistemlerin

kapalı olması, yüksek basınç ve sıcaklık, zehirli gazlar veya korozyif ortam gibi nedenlerden dolayı

olayların doğrudan gözlenmesi sınırlıdır veya mümkün değildir

Kinetik niçin önemli

- Uygulamada reaktan, reaksiyon bitmeden reaktörü terk etmemelidir.

Reaktanların reaktörde kalış süresi,
dolayısıyla reaktörün büyüklüğü

kinetik deneyler sonucunda elde edilen zaman bağıntıları ile
planlanır.

Reaksiyon hızları yeterince büyük ise

problem salt termodinamik verilerle çözümlenebilir,

ancak reaksiyon hızları düşük olduğunda

problemin çözümünde kinetikten faydalanır.

Reaksiyon hızı

Bir reaksiyonda

reaktan veya ürünün

birim zamandaki maddesel değişim farkıdır.

Birimi:

$\%_{\text{ağırlık}}/\text{s}$,

mol/s ,

mol/cm^3 (reaksiyon gaz fazda ise),

mol/L (reaksiyon sıvı fazda ise)

Reaksiyon hızının belirlenmesi

$$r = -\frac{dc}{dt}$$

c: reaktan konsantrasyonu: $c = \frac{n}{V}$

t: zaman

r: reaksiyon hızı

(-) işaret reaktanın zamanla azaldığını göstermektedir.

C_0 : başlangıçtaki rektan konsantrasyonu

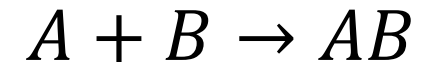
C : herhangi bir t anındaki rektan miktarı

$$x = C_0 - C$$

Buna göre reaksiyon hızı:

$$r = \frac{dx}{dt}$$

olacaktır.



reaksiyonu için reaksiyon hızını reaktanlar ve ürünler cinsinden yazarsak;

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_{AB}}{dt}$$

olacaktır.

Bir kimyasal reaksiyonun sabit sıcaklıktaki hızının reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonuna bağlı olduğu deneyler sonucunda tespit edilmiştir.

Bu durumda:



reaksiyonun hızı:

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k * C_A^a * C_B^b * C_C^c$$

k: reaksiyon hız sabiti veya spesifik hız

Reaksiyon hızı sabiti sıcaklığa bağlı bir parametredir.

Dolayısıyla reaksiyon hızı da sıcaklığa bağlıdır.

Reaksiyon hızı aynı zamanda reaksiyona girip harcanmayan maddelerin de konsantrasyonuna bağlıdır. (katalizör, inhibitör vb.)



reaksiyonu için

Reaktan B maddesi için:

$$-r_B = k' * C_B * C_D^2$$

Reaktan D maddesi için:

$$-r_D = k'' * C_B * C_D^2$$

Reaksiyon ürünü T için:

$$-r_T = k''' * C_B * C_D^2$$

Sitokiyometriden;

$$-r_B = -\frac{1}{2}r_D = \frac{1}{3}r_T$$

dolayısıyla

$$k' = \frac{1}{2}k'' = \frac{1}{3}k'''$$

Kimyasal reaksiyonların sınıflandırılması

1. Fazlarına göre

- 1. Homojen reaksiyon*
- 2. Heterojen reaksiyon*

2. Moleküleritesine (molekül adedine) göre

- 1. Bir moleküllü*
- 2. İki moleküllü*
- 3. Üç veya n moleküllü reaksiyon*

3. Derecesine göre

- 1. Sıfırderece*
- 2. Birinci derece*
- 3. İkinci veya n'inci derece*

4. Mekanizmasına göre

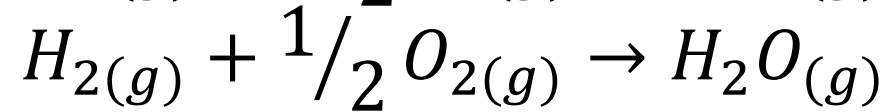
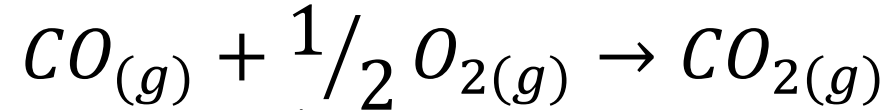
- 1. Dönüşümsüz*
- 2. Dönüşümlü*
- 3. Paralel*
- 4. Seri*

5. Kataliz durumuna göre

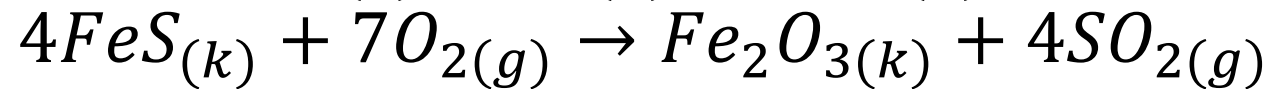
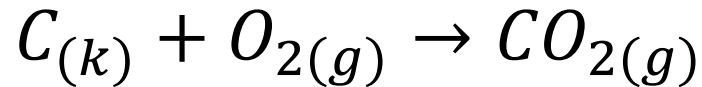
- 1. Katalitik*
- 2. Katalitik olmayan*

Fazlarına göre reaksiyonlar

1. Homojen reaksiyonlar: Reaktan ve reaksiyon ürünlerinin tek bir homojen fazda olduğu reaksiyonlardır.



2. Heterojen reaksiyonlar: en az iki fazın olduğu reaksiyonlar.



gaz-sıvı metal, katı-gaz, gaz-sıvı metal-oksid vb.

birçok pirometalurjik işlem heterojen reaksiyondur.

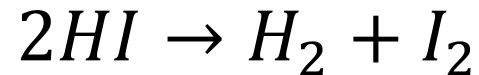
Moleküleritesine göre reaksiyonlar

Bir reaksiyonun birinci tarafında bulunan aynı anda reaksiyano giren atom/molekül/iyon sayılarına **molakülarite** denir.

Bir molekül reaksiyona girmişse, bir moleküllü
(monomoleküler veya ünimoleküler):



İki molekül reaksiyona girmişse, iki moleküllü
(bimoleküler):



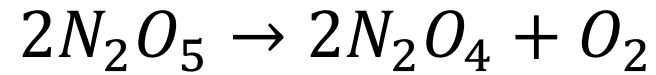
N adet molekül reaksiyona girmişse, moleküllü

Derecelerine göre ayırma

Reaksiyon hızı o reaksiyonda dönüşen maddenin konsantrasyonuna kaçınıcı dereceden bağlı ise reaksiyon deresi o kadardır.

$Ra \rightarrow Rn + He$	$Hız = k * [Ra]^1$	1.dereceden
$2HI \rightarrow H_2 + I_2$	$Hız = k * [HI]^2$	2.dereceden
$2NO + O_2 \rightarrow NO_2$	$Hız = k * [NO]^2 * [O_2]^1$	3.dereceden

Reaksiyon derecesi molaritesi ile aynı gibi görünse de bazı durumlarda farklılık gösterebilmektedir.



reaksiyonunun molakülaritesi 2 olmasına rağmen deneysel çalışmalarda 1. dereceden olduğu tespit edilmiştir.



Şeklindeki bir reaksiyonda B'nin konsantrasyonun A'ninkine göre çok fazla olması durumunda:

B'nin konsantrasyonun reaksiyon süresince hiç değişmediği kabul edilir,

Reaksiyonun hızı [A]'ya bağlıdır. Ve reaksiyon 1. derecedendir.

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Homojen Reaksiyonların Kinetiği

Dr. Raşit SEZER

Homojen Reaksiyonların Kinetiği

$\alpha A + \beta B + \gamma C \rightarrow \dots\dots\dots$ reaksiyonu için reaksiyon hızı:

$$r = k * C_A^\alpha * C_B^\beta * C_C^\gamma$$

Bu reaksiyonun başlangıcında

A maddesinin konsantrasyonuna a

B maddesinin konsantrasyonuna b

C maddesinin konsantrasyonuna c

diyelim

ve

t anında;

A maddesinden x kadar

B maddesinden y kadar

C maddesinden z kadar tükenmiş olsun;

$$r = k (a - x)^{\alpha} (b - y)^{\beta} (c - z)^{\gamma}$$

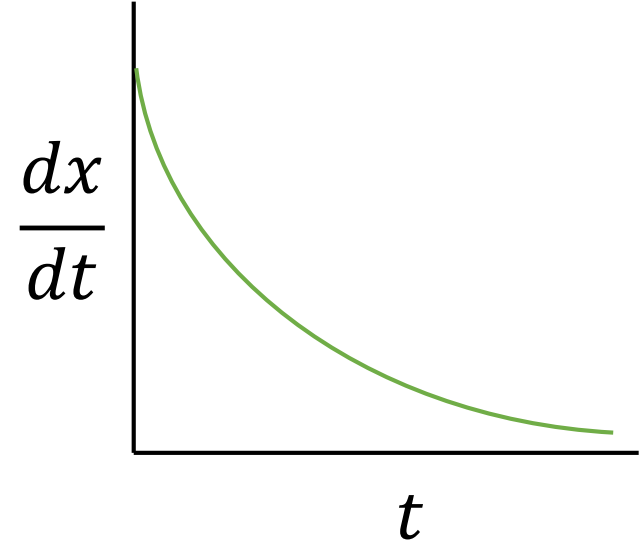
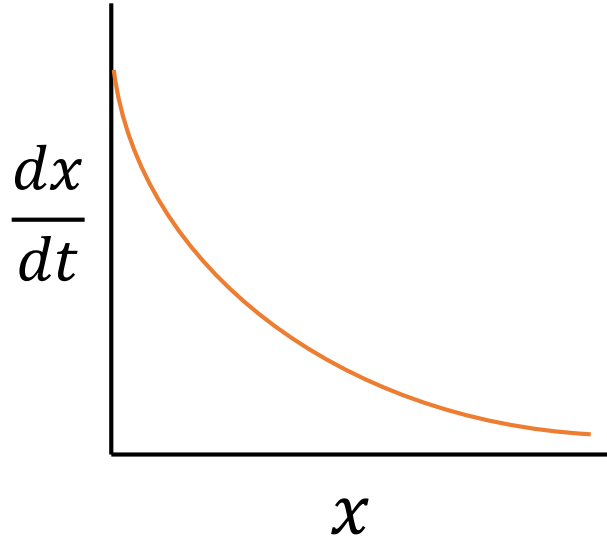
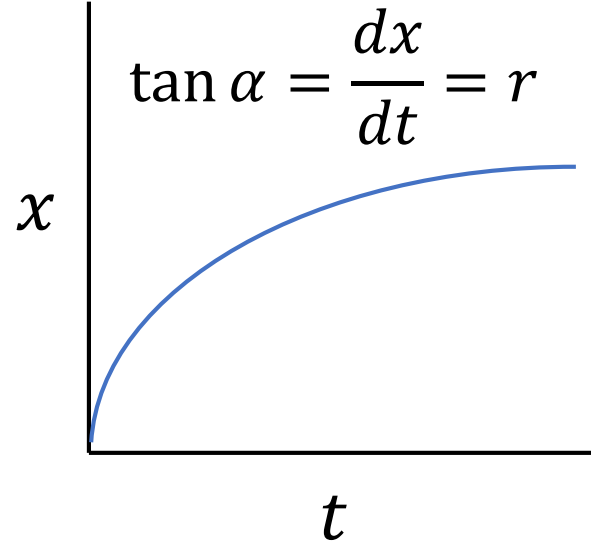
Olayı daha da basitleştirmek için A, B ve C maddelerinin başlangıç konsantrasyonlarını (a) ve t anında tükenen malzeme miktarlarını (x) eşit kabul edelim;

$$r = k(a - x)^{\alpha+\beta+\gamma}$$

$$r = k(a - x)^n$$

$$r = \frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$$

n: reaksiyon derecesi.



- Herhangi bir x konsantrasyonunda ve t anında reaksiyon hızı x - t değişiminin eğimine eşittir.
- Reaksiyon hızı, reaktanların konsantrasyonu azaldıkça ve t arttıkça azalır.

Sıfırıncı Derece Reaksiyonlar

Reaksiyon hızı dönüşen madde miktarından ve zamandan bağımsızdır.

$$r = k [\text{madde}]^0 = k$$

Konsantrasyon değişimi zamanla bağlantılıdır ve lineerdir.

$$\frac{dx}{dt} = k_0 (a - x)^0$$

$$\frac{dx}{dt} = k_0$$

$$\int dx = \int k_0 dt$$

$$x = k_0 t + \text{sabit} \quad t = 0, \quad x = 0, \quad \text{sabit} = 0$$

$$\mathbf{x = k_0 t}$$

Başlangıç madde konsantrasyonu: C_0

Bir t anındaki konsantrasyon: C olsun:

$$-\frac{dC}{dt} = k_0$$

$$\int -dC = \int k_0 dt$$

$$x = -k_0 t + \text{sabit} \quad t = 0, \quad C = C_0, \quad \text{sabit} = C_0$$

$$C = -k t + C_0$$

$$C - C_0 = -k t$$

Bir t anındaki C konsantrasyon miktarı ölçülerek k sabiti hesaplanabilir.

Yarılanma ömrü

Başlangıç konsantrasyonu a olan bir reaksiyondaki konsantrasyonun $a/2$ olana kadar geçen süreye yarılanma ömrü denir. $t_{1/2}$ veya $t_{0,5}$ ile gösterilir.

$$x = k_0 t$$

$$x = \frac{a}{2}$$

$$\frac{a}{2} = k_0 t_{1/2}$$

Birinci Derece Reaksiyonlar

Reaksiyon hızı maddenin konsantrasyonu ile orantılıdır.

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x)^1$$

$$\frac{dx}{a - x} = k_1 dt$$

$a - x = z$ dersek

$-dx = dz$ olacaktır

$$\frac{-dz}{z} = k_1 dt \longrightarrow -\ln z = k_1 t + C_1$$

$$-\ln(a - x) = k_1 t + C_1$$

$t = 0$ iken $x = 0$ olacağından $C_1 = -\ln a$ olur ve

$$-\ln(a - x) = k_1 t - \ln a$$

$$-\ln(a - x) = k_1 t - \ln a$$

$$\ln \frac{a}{a - x} = k_1 t$$

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a - x}$$

veya

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

Başlangıç madde konsantrasyonu: C_0

Bir t anındaki konsantrasyon: C olsun:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{C_0}{C}$$

Birinci dereceden bir reaksiyonun hızı sabitinin birimi $1/s$ dir.

Yarılanma ömrü

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln \frac{a}{a - \frac{a}{2}}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2$$

$$t_{1/2} = \frac{0,693}{k_1}$$

Görüldüğü gibi yarılanma ömrü başlangıç konsantrasyonuna bağlı değildir.

İkinci Derece Reaksiyonlar

$$\frac{dx}{dt} = k_2 (a - x)^2$$

$a - x = z$ dersek

$-dx = dz$ olacaktır

$$\int -\frac{dz}{z^2} = \int k_2 dt \quad \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow$$

$$\frac{1}{z} = k_2 t + C_2$$

$t = 0$ anında $x = 0$ ve $C_2 = \frac{1}{a}$ olduğundan:

$$\frac{1}{a - x} = k_2 t + \frac{1}{a}$$

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{C_0 - C}{C C_0}$$

Reaksiyona A ve B olmak üzere iki farklı madde giriyorsa ve bu maddelerin başlangıç konsantrasyonları birbirine eşit değilse integrasyon sonunda bulunan hız sabiti eşitliği:

$$k_2 = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

olur.

Bu bağıntıda a ve b başlangıç konsantrasyonlarını,
x ise dt zamanında değişime uğrayan madde miktarını
göstermektedir.

İkinci dereceden bir reaksiyonun hız sabitini değeri $L/mol\ s$ dir

Yarılanma ömrü

$$t = \frac{1}{k_2} \frac{x}{a(a-x)}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2} \frac{x}{a(a - \frac{a}{2})}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$$

Yarılanma ömrü başlangıç konsantrasyonu ile ters orantılıdır.

Üçüncü Derece Reaksiyonlar

$$\frac{dx}{dt} = k_3 (a - x)^3$$

$$k_3 = \frac{x(2a - x)}{2t a^2 (a - x)^2}$$

$$t_{1/2} = \frac{3}{2k_3 a^2}$$

n. Derece Reaksiyonlar

$$\frac{dx}{dt} = k_n (a - x)^n$$

$$k_n = \frac{1}{(n-1)t} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k_n a^{n-1}}$$

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Reaksiyon Derecelerinin Belirlenmesi

Dr. Raşit SEZER

1. İntegrasyon yöntemi
2. Yarılanma ömrü yöntemi
3. Van't Hoff yöntemi
4. Lineerleştirilmiş koordinat sistemi
5. Başlangıç hızı yöntemi

İntegrasyon yöntemi (formülde yerine koyma)

Deneyssel olarak belirlenen x ve t değerleri farklı dereceler için hesaplanan eşitliklerde yerine konularak reaksiyon derecesi belirlenir.

Örneğin: başlangıç konsantrasyonu C_0 olan bir n . dereceden

$nA \rightarrow \dots\dots\dots$ reaksiyonu için hız eşitliği aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$-\frac{d(C_0 - x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = k (C_0 - x)^n$$

Farklı t sürelerinde deneyssel olarak ölçülen x değerleri, farklı reaksiyon dereceleri ($n=0, 1, 2, \dots$) için integre edilmiş eşitliklerde yerine koyulur.

Hangi derece için hesaplanan k değerleri birbirine eşit ise reaksiyon derecesi olarak kabul edilir.

Derece	Hız eşitliği (Diferansiyel denklem)	Hız eşitliği (İntegre edilmiş denklem)	Hız sabiti birimi
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$k = \frac{x}{t}$	$\frac{mol}{Litre\ saniye}$
0,5	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^{0,5}$	$k = \frac{2}{t} [a^{0,5} - x]^{0,5}$	$\frac{mol^{0,5}}{Litre^{0,5} saniye}$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$	$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a - x}$	$\frac{1}{saniye}$
1,5	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^{1,5}$	$k = \frac{2}{t} \left[\frac{1}{(a - x)^{0,5}} - \frac{1}{a^{0,5}} \right]$	$\frac{Litre^{0,5}}{mol^{0,5} saniye}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^2$	$k = \frac{1}{t} \left[\frac{x}{a(a - x)} \right]$	$\frac{Litre}{mol saniye}$
3	$\frac{dx}{dt} = k(a - x)^3$	$k = \frac{1}{2t} \left[\frac{x (2a - x)}{a^2 (a - x)} \right]$	$\frac{Litre^2}{mol^2 saniye}$

Yarılanma ömrü yöntemi

Eğer yarılanma ömrü başlangıç konsantrasyonundan bağımsızsa reaksiyon derecesi 1'dir.

Farklı başlangıç konsantrasyonları için yarılanma ömrü deneysel olarak belirlenir.

$$\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \frac{\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n a_1^{(n-1)}}}{\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n a_2^{(n-1)}}}$$

Derece	Yarılanma ömrü
0	$t_{1/2} = \frac{a}{k_0}$
1	$t_{1/2} = \frac{1}{k_1} \ln 2 = \frac{0,693}{k_1}$
2	$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 a}$
n	$t_{1/2} = \frac{2^{(n-1)} - 1}{(n - 1) k_n a^{(n-1)}}$

Deneyssel olarak belirlenen
yarılanma süreleri ve
başlangıç konsantrasyonları
yandaki formülde
yerine konularak
reaksiyon derecesi hesaplanır.

$$\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \frac{\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n a_1^{(n-1)}}}{\frac{2^{(n-1)} - 1}{(n-1) k_n a_2^{(n-1)}}}$$

$$\frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = \frac{a_1^{(n-1)}}{a_2^{(n-1)}}$$

$$\log \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}} = (n-1) \log \frac{a_1}{a_2}$$

$$n = 1 + \frac{\log \frac{t'_{1/2}}{t''_{1/2}}}{\log \frac{a_1}{a_2}}$$

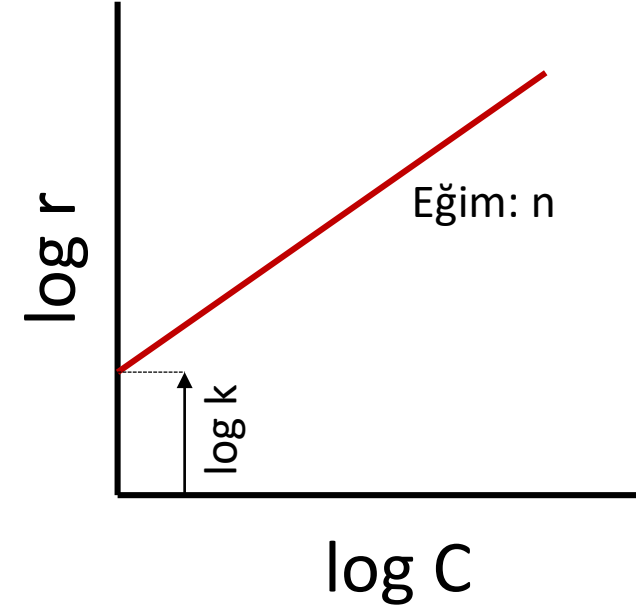
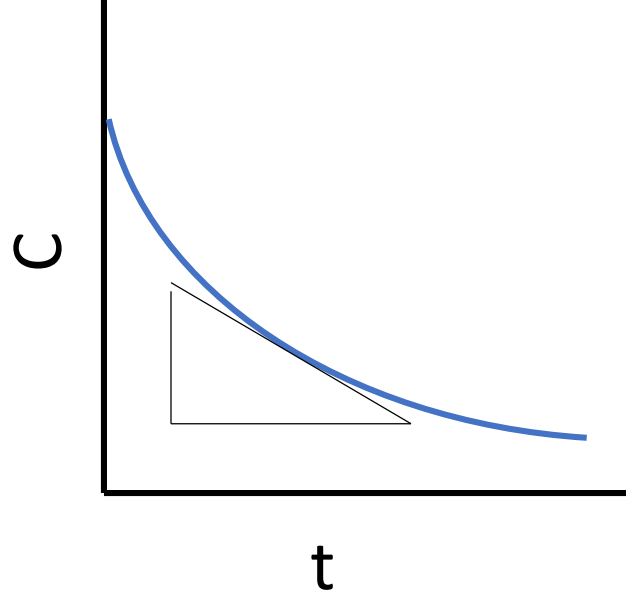
Van't Hoff Diferansiyel Yöntemi

İzotermal bir reaksiyonda reaksiyon hızı (r) reaksiyon süresince değişen konsantrasyon (C) ile aşağıdaki eşitlik gereğince bağıntılıdır:

$$r = k C^n$$

$$\log r = \log k + n \log C$$

Eğer çeşitli reaktan konsantrasyonları için reaksiyon hızı biliniyorsa $\log C - \log r$ diyagramının eğiminden reaksiyon derecesi hesaplanabilir.



Reaksiyon hızının hesaplanması için $C - t$ grafiği deneysel veriler ile çizilir.
 $C - t$ grafiğinin eğimi o konsantrasyondaki reaksiyon hızını verecektir.

Lineerleştirilmiş Koordinat Sistemi

Reaksiyon süresince farklı sürelerde ölçülen reaktan konsantrasyonu düzenlenerek zamana bağlı değişim grafiği çizilir.

Her bir reaksiyon derecesi için düzenlemiş ifadelerle lineer bir denklem elde edilmektedir.

Bu ifadelerden yola çıkarak tabloda verilen grafikler çizilir. Deneysel sonuçlarla çizilen grafiklerden lineer bir doğrunun elde edildiği grafik reaksiyon derecesini göstermektedir.

Derece	Kinetik İfade	Grafik (ordinat – apsis)
0	$C = C_0 - k t$	$C - t$
1	$\log C = -\frac{k t}{2,303} + \log C_0$	$\ln C - t$
2	$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k t$	$\frac{1}{C} - t$
3	$\frac{1}{C^2} = \frac{1}{C_0^2} + 2 k t$	$\frac{1}{C^2} - t$

Başlangıç Hız Yöntemi

Reaksiyonun ilk %5'i sırasında reaktan az kullanıldığından yaklaşık olarak reaktan konsantrasyonu aynıdır.

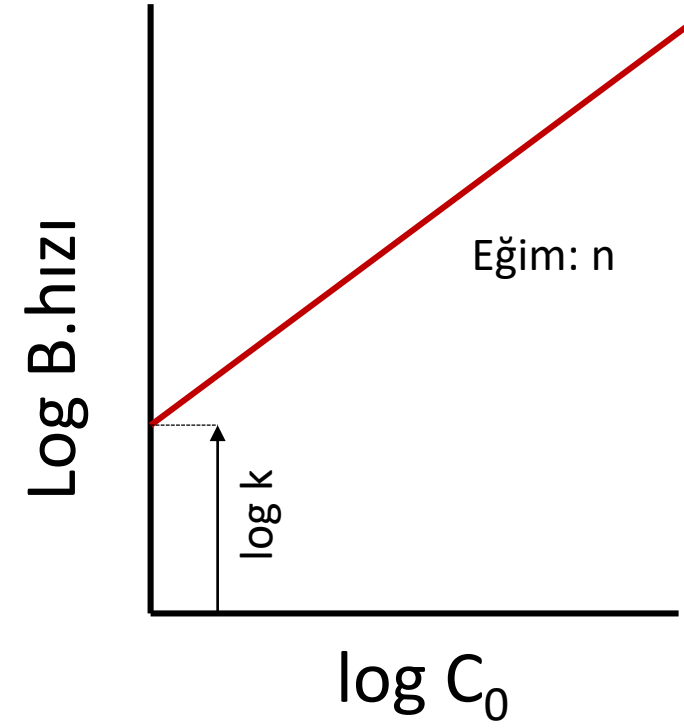
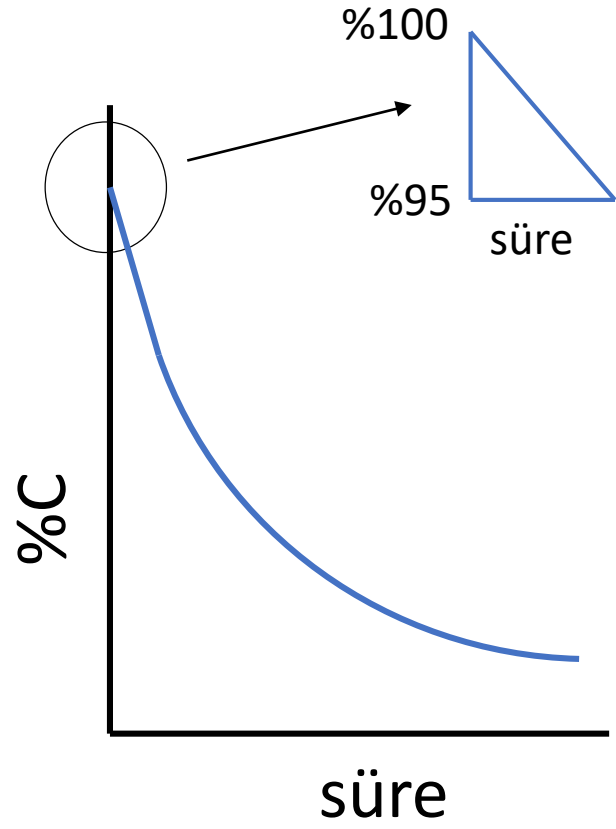
Bu nedenle reaksiyon hızı da değişmez.

Başlangıç hızı: $\left(\frac{dC}{dt}\right)_0 = k C_0^n$ yazılabilir.

$$\log \text{başlangıç hızı} = \log k + n \log C_0$$

Bir reaksiyonun n ve k değerlerini bulmak için reaksiyon C-t grafiğinden ilk %5'lik kısım için hız belirlenir.

Farklı başlangıç konsantrasyonları ile işlem tekrarlanarak elde edilen $\log(\text{B.hızı}) - \log C_0$ grafiği çizilir.



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Kompleks (Karmaşık) Reaksiyonlar

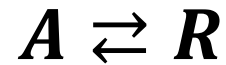
Dr. Raşit SEZER

1. Dönüşümlü reaksiyonlar

2. Seri reaksiyonlar

3. Paralel reaksiyonlar

Dönüşümlü (Tersinir) Reaksiyonlar



$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{sağa} - \left(\frac{dx}{dt} \right)_{sola}$$

Her iki reaksiyonun da 1. dereceden olduğunu kabul edelim:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 x$$

k_1 :sağa giden reaksiyonun hız sabiti

k_2 :sola giden reaksiyonun hız sabiti

Sistem dengeye ulaştığında her iki hız birbirine eşit olacaktır:

$$k_1 (a - x_d) = k_2 x_d$$

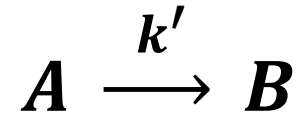
$$\frac{k_1 (a - x_d)}{x_d} = k_2 \quad \frac{dx}{dt} = k_1 (a - x) - k_2 x$$

$$\int \frac{dx}{dt} = \int \frac{k_1 a}{x_d} (x_d - x)$$

$$\frac{k_1 a}{x_d} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_d}{x_d - x}$$

$$\frac{k_1 a}{x_d} = k_1 + k_2$$

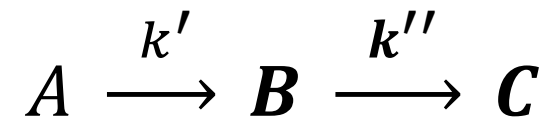
Seri Reaksiyonlar



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

$$\ln[A] = -k't + \ln a$$

$$[A] = a e^{-k't}$$



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

$$\int \frac{d[B]}{dt} = \int a e^{-k' t} - k'' [B]$$

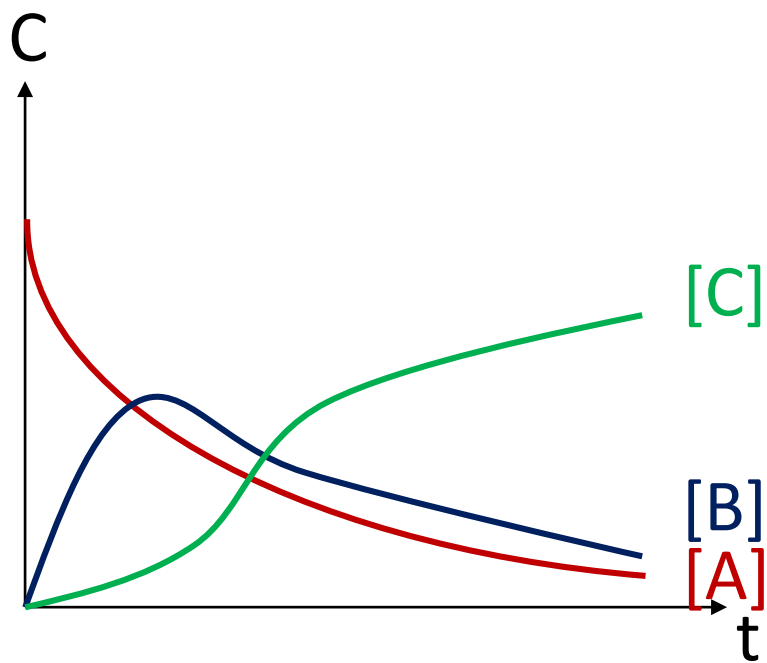
$$[B] = \frac{a k'}{k'' - k'} [e^{-k' t} - e^{-k'' t}]$$

Herhangi bir t anında

$$[A] + [B] + [C] = a \text{ olduğuna göre;}$$

$$[C] = a - ([B] + [C])$$

$$[C] = a \left[1 - \frac{k''}{k'' - k'} e^{-k' t} + \frac{k'}{k'' - k'} e^{-k'' t} \right]$$



$$[A] = a e^{-k' t}$$

$$[B] = \frac{a k'}{k'' - k'} [e^{-k' t} - e^{-k'' t}]$$

$$[C] = a \left[1 - \frac{k''}{k'' - k'} e^{-k' t} + \frac{k'}{k'' - k'} e^{-k'' t} \right]$$

- Eğer $k'' \gg k'$ ise oluşan B molekülleri hızlıca C'ye dönüşecektir dolayısıyla ara ürün çok az miktarda bulunacaktır:

$$\frac{k''}{k''-k'} \rightarrow 1 \quad \text{ve} \quad \frac{k'}{k''-k'} \rightarrow 0 \quad \text{ve}$$

$$[C] = a [1 - e^{-k' t}] \quad \text{elde edilecektir.}$$

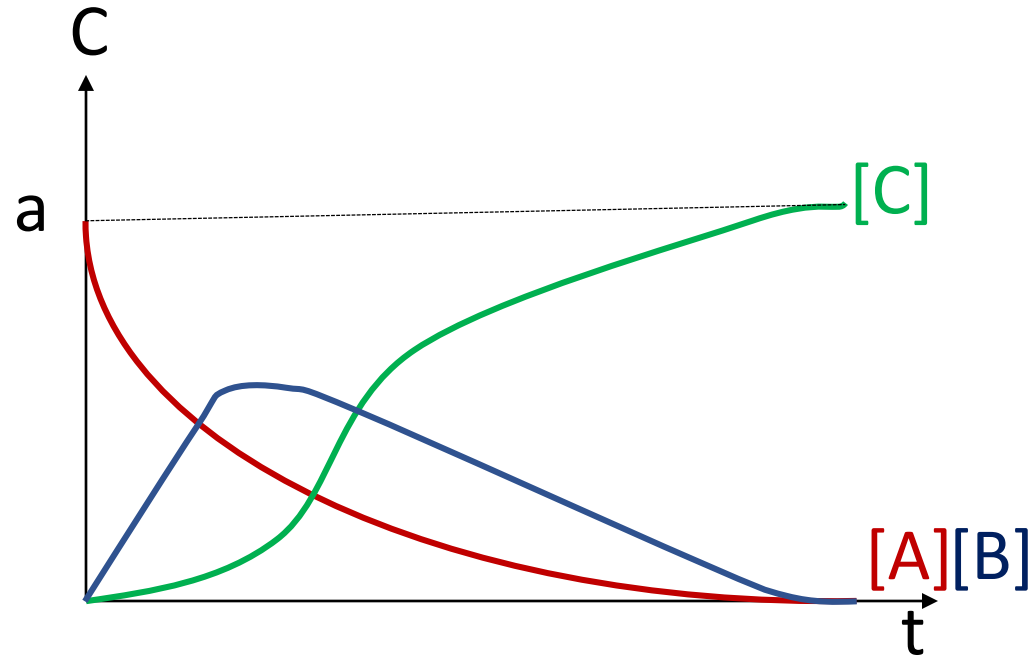
Bu durumda $A \rightarrow B$ dönüşümü reaksiyon hızını belirleyici adımdır.

- Eğer $k' \gg k''$ ise çok fazla ara ürün bulunacaktır:

$$\frac{k'}{k''-k'} \rightarrow 1 \quad \text{ve} \quad \frac{k''}{k''-k'} \rightarrow 0 \quad \text{ve}$$

$$[C] = a [1 - e^{-k'' t}] \quad \text{olacaktır.}$$

- A'nın konsantrasyonu zamanla azalmaktadır.
- Başlangıçta ve son durumda $[B]=0$ olduğuna göre B'nin konsantrasyonu bir zamanda maksimuma ulaşmaktadır.
- Başlangıçta $[C]=0$ ve son durumda ise $[C]=a$ olur



Paralel Reaksiyonlar



$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A$$

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A = (k_1 + k_2) C_A$$

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

**Sıcaklığın Reaksiyon Hızına Etkisi
– Aktivasyon Enerjisi**

Dr. Raşit SEZER

Aktivasyon enerjisi

- İki molekül arasında bir reaksiyon olabilmesi için;
bu moleküllerin çarpışması gerekir.
- Ancak reaksiyonun meydana gelebilmesi için çarpışma yeterli değildir.
- Moleküllerden sadece belirli bir (limit) enerjiye sahip olanlar kimyasal reaksiyona girebilir.

Bu enerjiye **aktivasyon enerjisi** denir.

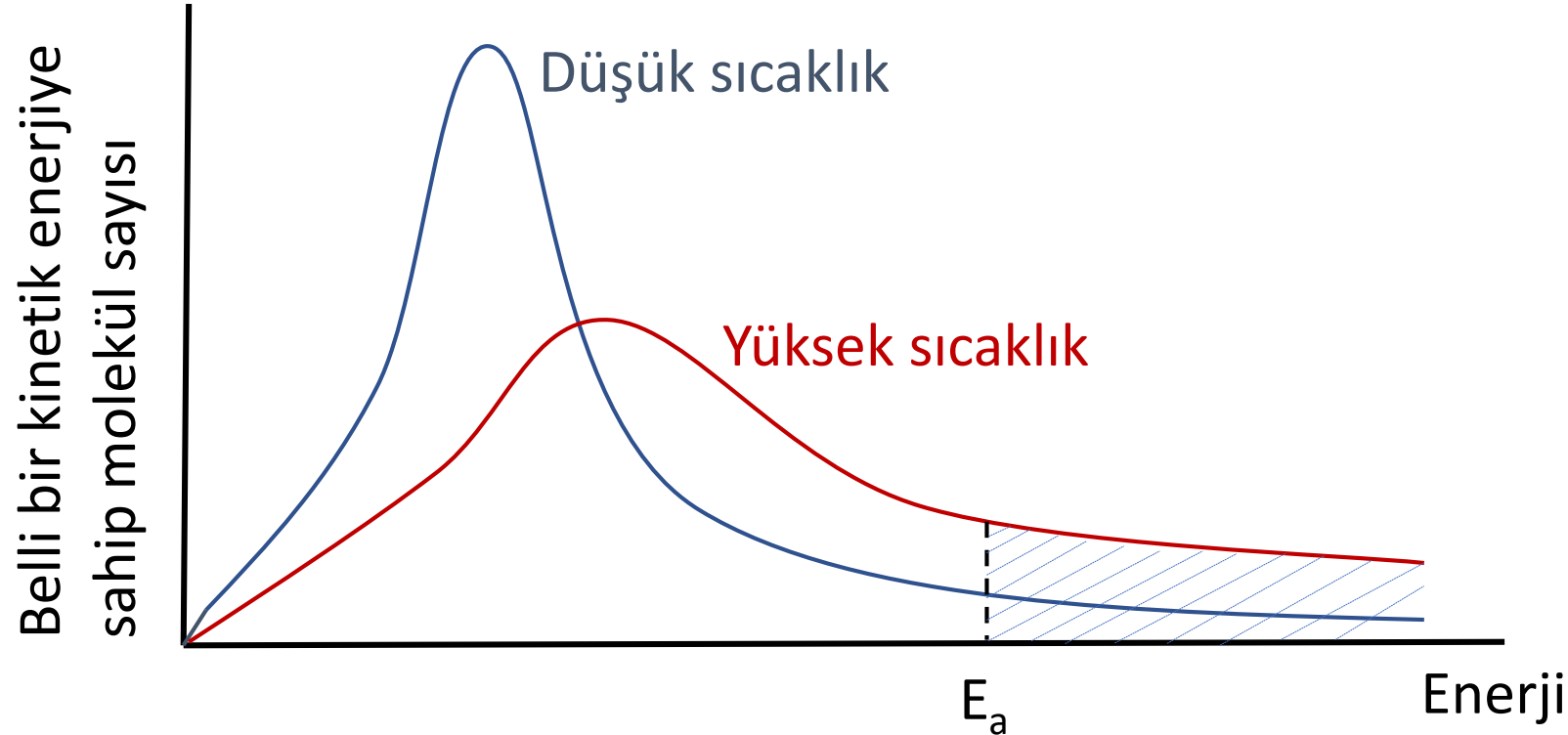
Aktivasyon enerjisi=reaksiyon öncesi enerji – reaksiyon enerjisi

- Aktivasyon enerjisine sahip moleküllere **aktifleşmiş molekül** denir.
- Reaksiyon hızına etki eden faktörlerden biri de aktifleşmiş molekül sayısıdır.
- Sıcaklık arttırmak,
aktifleşmiş molekül sayısını arttırır
dolayısıyla reaksiyon hızı artar.

- Gaz molekülleri sürekli hareket halindedir.
Belirli bir sıcaklıktaki kinetik enerjileri Boltzmann kanununa göre:

$$E_k = \frac{1}{2} mV^2$$

- Şekilde görüldüğü gibi belli bir T sıcaklığında çok az sayıda molekül yüksek kinetik enerjiye sahiptir.



Belirli bir E_a enerjisine sahip moleküllerin sayısının toplam molekül sayısına oranı:

$$\frac{\Delta N}{N} = e^{-E_a/RT}$$

Şekilden görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile dağılım eğrisi sağa kaymakta ve

E_a gibi belirli bir enerji seviyesine sahip moleküllerin de sayısı artmaktadır.

Aktivasyon enerjisini sıfır olduğu,
yani her çarpışan molekülün reaksiyona girdiğini varsayalım.

Bu durumda reaksiyon hız sabiti maksimum değerinde olacaktır.

Gerçek hız sabiti: $k = k_{max} e^{-E_a/RT}$ olacaktır.

Yani gerçek hız sabiti k , k_{max} 'dan $e^{-E_a/RT}$ faktörü kadar küçüktür.

Yukarıdaki bağıntı genel olarak;

$$\mathbf{k = A e^{-E_a/RT}}$$

Şeklinde yazılır ve Arrhenius bağıntısı olarak bilinir. Bağıntıda

k: reaksiyon hız sabiti, A: frekans faktörü, E_a : aktivasyon enerjisi,
R: genel gaz sabitini göstermektedir.

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

Eşitlik üstel bir fonksiyon olduğundan sıcaklığın (T) çok az değişmesi, hız sabitinin (k) oldukça fazla değişmesine sebep olacaktır.

Bu eşitliği her iki tarafının logaritması alınır:

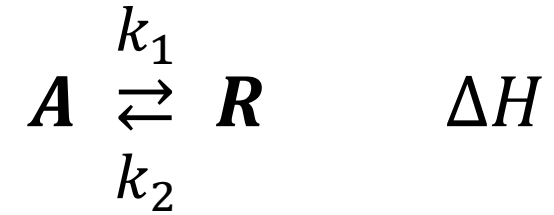
$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{bağıntısı elde edilir.}$$

Değişik sıcaklıklarda yapılan deneyler ile k saptanırsa,

apsise $1/T$ ve ordinata $\ln k$ konulacak olursa
bir doğru elde edilir.

Bu doğrunun eğimi $-\frac{E_a}{R}$ 'e eşit olup,
buradan reaksiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanabilir.

Entalpi ve aktivasyon enerjisi



reaksiyonunun denge sabiti Van't Hoff eşitliği ile verilmektedir.

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

Eşitliğin türevi alınırsa:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{R T^2}$$

İleri-geri reaksiyonlar için yazılıp çıkarılırsa:

$$\frac{d}{dT} (\ln k_1 - \ln k_2) = \frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{R T^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{R T^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{R T^2}$$

ve

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{R T^2}$$

karşılaştırıldığında:

$$\Delta H = E_{a_1} - E_{a_2}$$

olduğu görülür.

Sıcaklık – Aktivasyon enerjisi

Farklı Aktivasyon enerjisi ve Sıcaklıklarda
Reaksiyon hızını iki katına çıkarmak için gereken Sıcaklık Artışı

Sıcaklık	$E_a=10.000 \text{ cal}$	$E_a=40.000 \text{ cal}$	$E_a=70.000 \text{ cal}$
0°C	11°C	3°C	2°C
400°C	70°C	17°C	9°C
1000°C	270°C	62°C	37°C
2000°C	1307°C	197°C	107°C

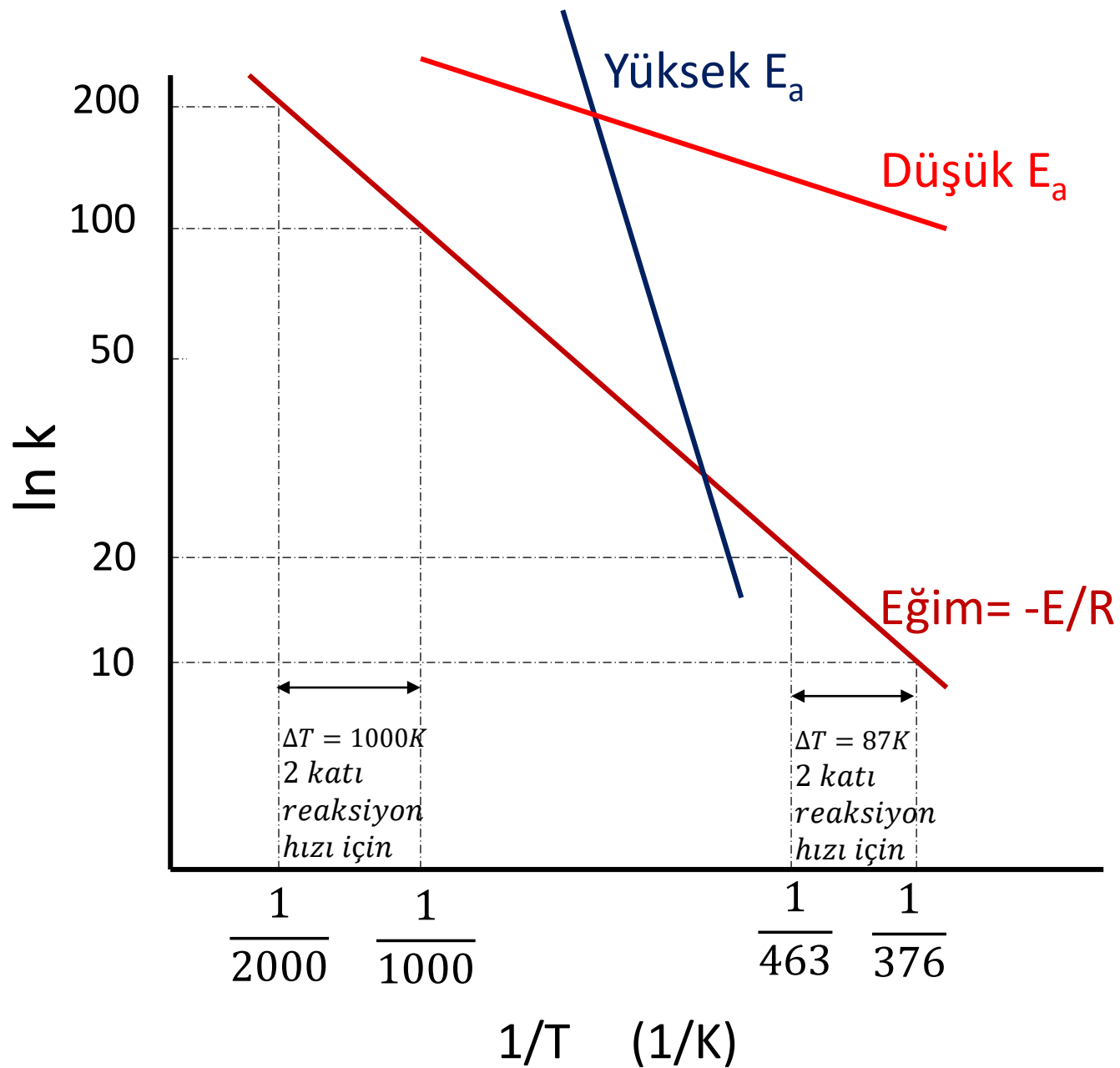
Aktivasyon enerjisi ve Sıcaklığın fonksiyonu olarak
Reaksiyon Hızı

Sıcaklık	$E_a=10.000 \text{ cal}$	$E_a=40.000 \text{ cal}$	$E_a=70.000 \text{ cal}$
0°C	10^{48}	10^{24}	1
400°C	$7 \cdot 10^{52}$	10^{43}	$2 \cdot 10^{33}$
1000°C	$2 \cdot 10^{54}$	10^{49}	10^{44}
2000°C	10^{55}	10^{52}	$2 \cdot 10^{49}$

Yüksek aktivasyon enerjisine sahip reaksiyonlar sıcaklığa daha çok bağımlıdır.

Düşük aktivasyon enerjisine sahip reaksiyonlar ise sıcaklığa daha bağımlıdır.

Bir reaksiyon düşük sıcaklıklarda yüksek sıcaklıklara göre, sıcaklığa çok daha fazla bağımlıdır.



Arrhenius kanuna göre $\ln k$ - $1/T$ değişimi çizildiğinde bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğimi aktivasyon enerjisini verir.

Arrhenius eşitliğindeki frekans faktörü, A , bir reaksiyonun sıcaklığa bağımlılığından etkilenmez.

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Reaksiyon Kinetiği Teorileri

Dr. Raşit SEZER

Reaksiyon kinetiğinin temel amaçlarından biri reaksiyonda yer alan cisimlerin bazı özelliklerinden yararlanarak, reaksiyon hızını önceden bildirecek bir teorinin geliştirilmesidir.

İki önemli reaksiyon kinetiği teorisi vardır;

1. Çarpışma teorisi,
2. Gerçek reaksiyon hız teorisi (aktifleşmiş kompleks teorisi)

Çarpışma teorisi

Bir gazdaki moleküllerin çarpışma hızı,
gazların kinetik enerjisinden
hesaplanabilir.

Benzer iki A molekülü arasındaki çarpışma
için:

$$Z_{AA} = \sigma_A^2 \eta_A^2 \sqrt{\frac{4\pi\kappa T}{M_A}} = \sigma_A^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{\frac{4\pi\kappa T}{M_A}} C_A^2$$
$$= \frac{A \text{ ile } A' \text{ nin çarpışma sayısı}}{\text{saniye cm}^3}$$

Z_{AA} : 1 cm³ gazda, A-A
arasında 1 saniyedeki
çarpışma sayısı

σ : molekül çapı, cm

M : molekül kütlesi, g,
mol ağırlığı/N

N : Avagadro sayısı $6,023 * 10^{23}$

C_A : A'nın konsantrasyonu, mol/L

η_A : 1 cm³ gazdaki A'nın molekül
sayısı, $NC_A/10^3$

κ : Boltzmann sabiti,
 $R/N=1,3*10^{-16}$, erg/K

Bir karışımda birbirine benzemeyen A ve B moleküllerinin çarpışması için ise;

$$Z_{AB} = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \eta_A \eta_B \sqrt{8 \pi \kappa T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}$$
$$= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N^2}{10^6} \sqrt{8 \pi \kappa T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} C_A C_B$$

Şayet reaktan molekülleri arasındaki her çarpışmanın sonucunda,
reaktanların reaksiyon ürünlerine dönüşmesi gerçekleşirse,

Bu durumda bu bağıntı bi-moleküler bir reaksiyonun hızını
gösterir.

Ancak gerçek hız, bu bağıntıdan beklenenden daha yavaştır ki;
bu da çarpışmaların küçük bir kısmının reaksiyonla sonuçlandığını
gösterir.

Buradan, sadece belirli bir enerji seviyesine sahip
moleküllerin çarpışmaları sonucunda
reaksiyon meydana geldiği görülmektedir.

Maxwell dağılım kanuna göre;

bu minimum enerjiye sahip moleküllerin oranı;

$$e^{-E_a/RT}$$

ile verilmektedir.

Bu durumda reaksiyon hızı çarpışma bağıntıları yardımıyla aşağıdaki gibi yazılır:

$$r_A = k C_A C_B = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \left(\begin{array}{c} \text{çarpışma hızı} \\ \text{mol/L.s} \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} E_a \text{ den fazla enerjiye} \\ \text{sahip moleküllerin oranı} \end{array} \right)$$

$$= Z_{AB} \frac{10^3}{N} e^{-E_a/RT}$$

$$= \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8 \pi \kappa T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-E_a/RT} C_A C_B$$

Benzer eşitlik benzer moleküller arasındaki bi-moleküler çarpışmalar için de yazılabilir.

Her iki durumda da

$$r_A = k C_A C_B = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8 \pi \kappa T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-E_a/RT} C_A C_B$$

eşitliğinde görüldüğü gibi hız sabiti sıcaklığa bağlıdır.

$$k \propto T^{1/2} e^{-E_a/RT}$$

Bazı durumlarda deneysel olarak hesaplanan reaksiyon hızları

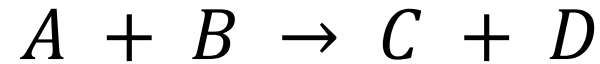
$$r_A = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \frac{N}{10^3} \sqrt{8 \pi \kappa T \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} e^{-E_a/RT} C_A C_B$$

Bağıntısı ile hesaplanan değerle aynı değildir.

Çarpışma teorisinden sapmaları düzeltmek için
hesaplanan reaksiyon hızlarının düzeltme faktörü ile çarpılması
gerekmektedir.

Düzeltilme faktörü $1 - 10^{-19}$ arasında değişen sayılar olabilmektedir.

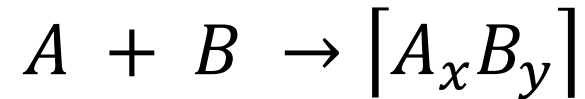
Aktifleşmiş Kompleks Teorisi



Şeklindeki bir reaksiyon düşünüldüğünde;

*Aktifleşmiş Kompleks Teorisi'*ne göre

reaktanların reaksiyon ürünlerine dönüşmesinde reaktanlar öncelikle kararsız ve kısa ömürlü aktifleşmiş kompleksler oluşturmaktadır.



Daha sonra bu kompleks bileşiklerinin parçalanmasıyla ürünler oluşmaktadır.

Bu teorinin iki temel prensibi vardır:

1. Aktifleşmiş kompleks diğer kimyasallar gibi düşünülebilir ve reaktanlarla dengededir.

Aktifleşmiş kompleksin ömrü çok kısadır.

2. Aktifleşmiş kompleksin reaksiyon ürünlerine parçalanma hızı bütün reaksiyonlar için aynıdır ve aktifleşmiş kompleksin ve reaktanların niteliğinden bağımsızdır.

Hız sabiti, $\kappa T/h$ bağıntısı ile verilmektedir.

$$k = \frac{\kappa T}{h}$$

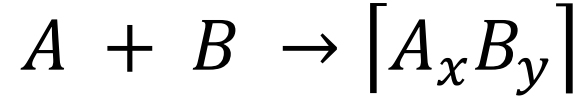
κ : Boltzmann sabiti

h : Plank sabiti, $6,63 \cdot 10^{-27}$ erg.s

$C^\approx$: aktifleşmiş kompleksin konsantrasyonu

Aktifleşmiş kompleksin reaksiyon ürünlerine parçalanma hızı
reaksiyon hızına eşittir
ve aşağıdaki bağıntı ile verilmektedir.

$$r = \frac{\kappa T}{h} C^\approx$$



Reaksiyonunun denge sabiti:

$$K^{\approx} = \frac{a^{\approx}}{a_A a_B} \quad \text{dır.}$$

$a^{\approx}$: aktif kompleksin aktivitesi

a_A : A maddesinin aktivitesi

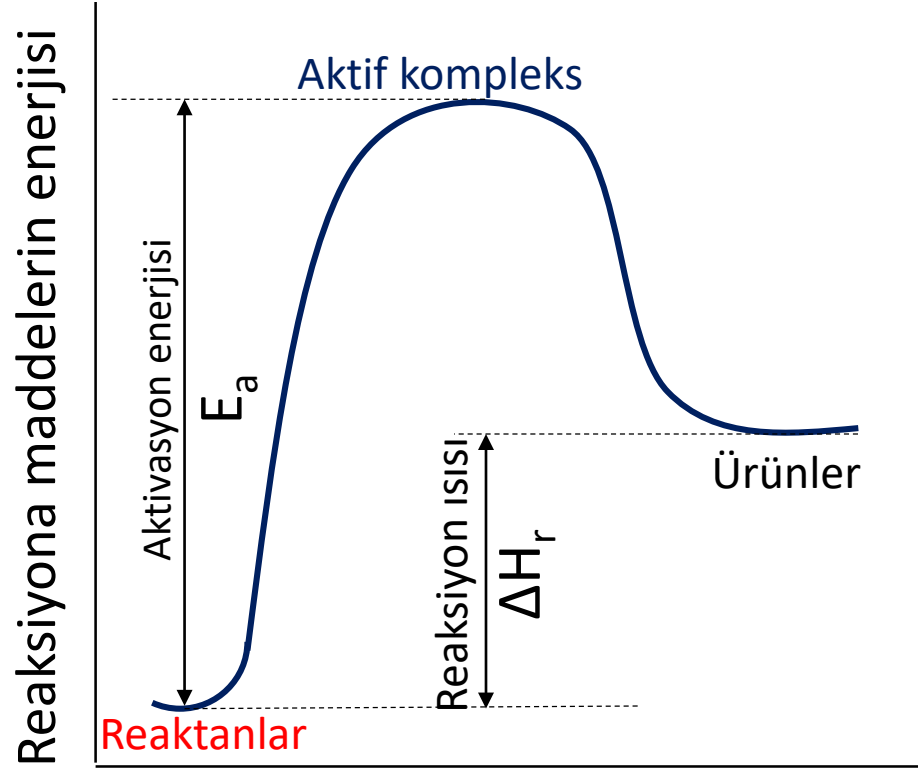
a_B : B maddesinin aktivitesi

İdeal davranışlarını kabul edersek: $K^{\approx} = \frac{C^{\approx}}{C_A C_B}$ bağıntısı yazılabilir.

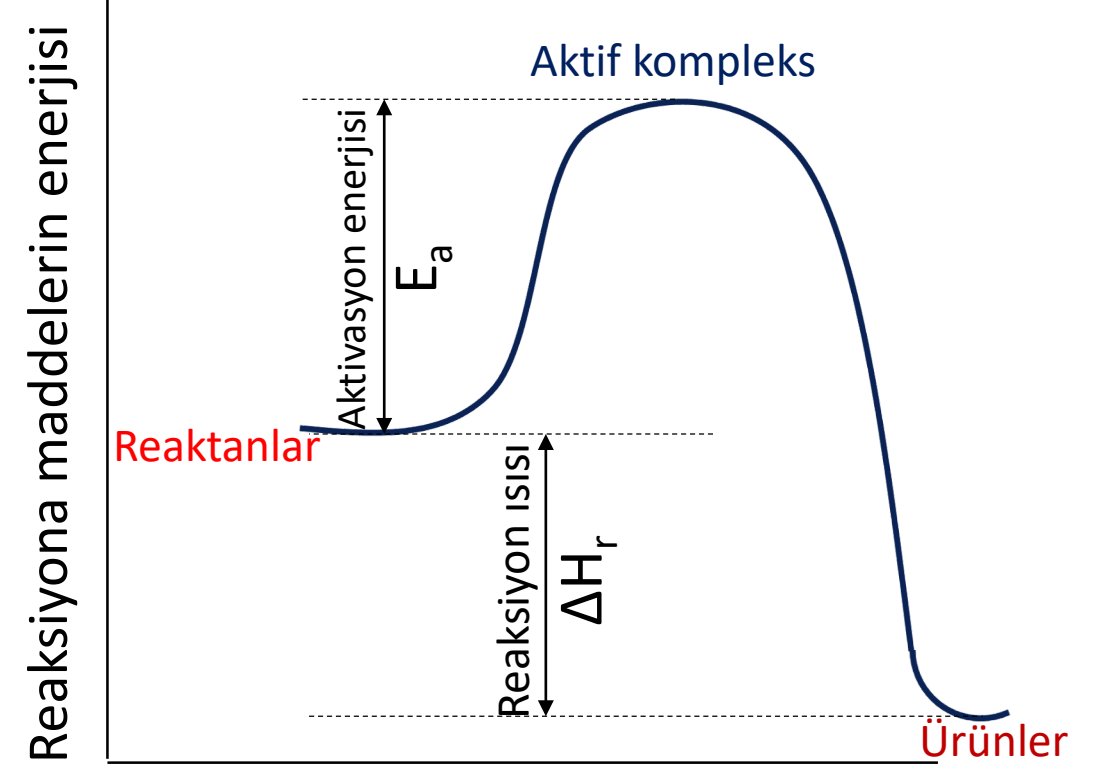
Genel hız formülünde yerine konulursa:

$$r = \frac{\kappa T}{h} C_A C_B K^{\approx}$$

Endotermik



Ekzotermik



Reaktanlar → *Aktif Kompleks* → *Ürünler*

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Kataliz

Dr. Raşit SEZER

Ekzotermik bir reaksiyonda;

reaksiyon hızını arttırmak için sıcaklık yükseltirse,

Le-Chatelier prensibine göre reaksiyon ters yöne zorlanır.

Bunun sonucunda ise mol başına verim düşer.

Bu tür reaksiyonlarda sıcaklık yükseltilmeksizin reaksiyon hızını arttırmak için **katalizör** denen maddeler kullanılır.

Katalizörler kalıcı bir değişikliğe uğramaksızın reaksiyon hızını etkileyen maddelerdir.

Katalizör kullanarak reaksiyon hızının arttırılmasına **pozitif kataliz**,
reaksiyon hızının azaltılmasına **negatif kataliz** veya **inhibasyon**
denir.

Katalizörler reaksiyon hızını etkiler
ancak termodinamik dengeyi etkilemez.

Katalitik etki ile ileri-geri reaksiyon hızları aynı oranda artar veya azalır.

Reaksiyonun denge durumundan çok uzakta olması durumunda
ileri-geri yönlü reaksiyonların hızı farklı oranda etkilenebilir.

Termodinamik olarak gerçekleşmesi mümkün olmayan bir reaksiyon
katalizör yardımıyla gerçekleştirilemez.

Katalizör sadece reaksiyon hızını etkiler.

Kataliz, katalizör olarak kullanılan maddenin
reaktan ve reaksiyon ürünleri ile
aynı fazda olup/olmamasına göre;

1. Homojen kataliz
2. Heterojen kataliz

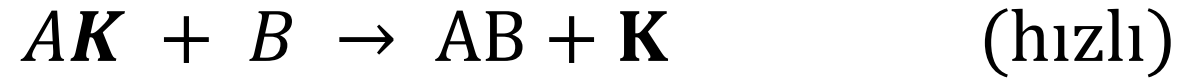
şeklinde ikiye ayrılır.

Homojen kataliz

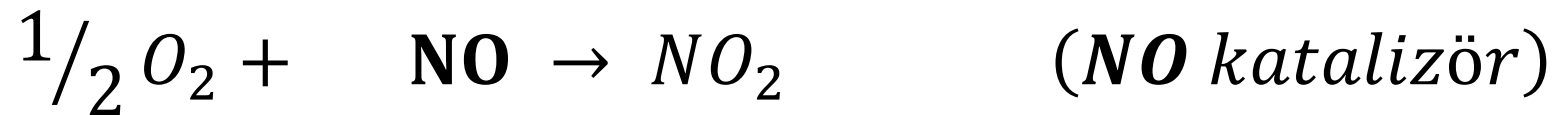
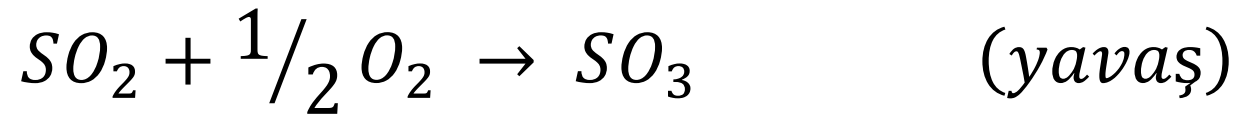
Homojen katalizde katalizör,
reaktan ve reaksiyon ürünleri ile aynı fazdadır.

Katalitik etki ile aktivasyon enerjisinin azaltılması amaçlanır.





Örnek;



Heterojen kataliz

Kontakt kataliz veya **yüzey katalizi** de denir.

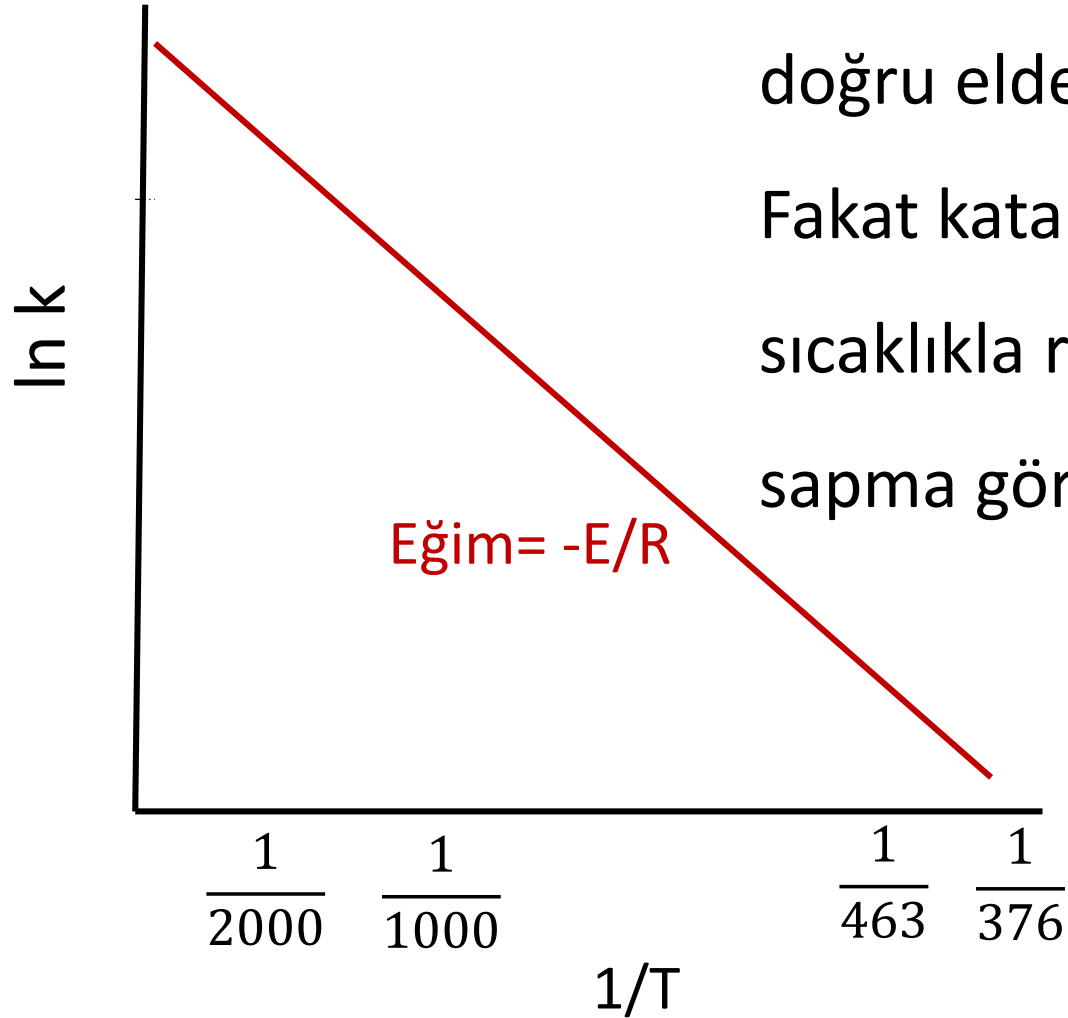
Katalizör ilave edildiği sistemden farklı bir fazdadır.

Katalizörün yüzey alanının büyük olması istenir.

Bu sebeple genelde gözenekli malzemeler kullanılır.

Çoğu zaman reaksiyon kabının duvarları da katalizör olarak etkindir.

Bu nedenle birçok gaz reaksiyonu gerçekte homojen reaksiyon olmayıp reaksiyon kabının katalitik etkisi ile heterojen olmaktadır.



Arrhenius eşitliğinden $\log k$ - $1/T$ değişiminden bir doğru elde ediliyordu.

Fakat katalizör etkisinin olması durumunda sıcaklıkla reaksiyon hız katsayısının değişiminde sapma görülür.

Düşük sıcaklıklarda reaksiyon, reaksiyon kabının duvarlarında olur.

Reaksiyon için gerekli aktivasyon enerjisi küçüktür.

Yüksek sıcaklıkta gerçek homojen reaksiyon meydana gelir

fakat bu oldukça yüksek bir aktivasyon enerjisi gerektirir.

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Heterojen Reaksiyon Kinetiği

Dr. Raşit SEZER

Heterojen Reaksiyon

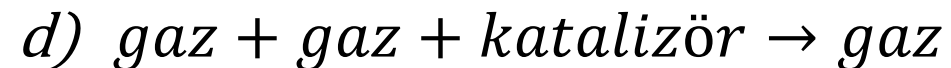
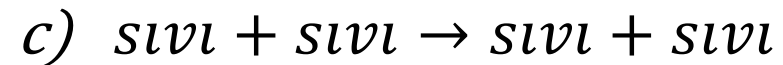
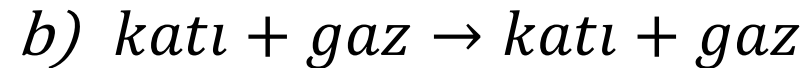
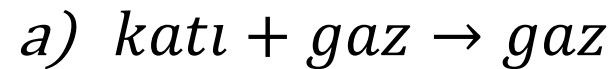
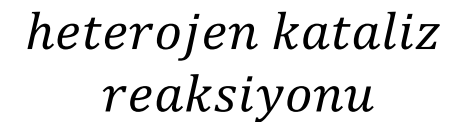
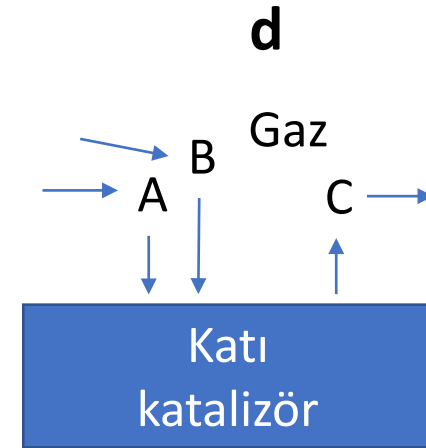
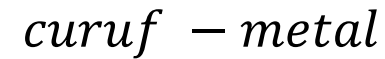
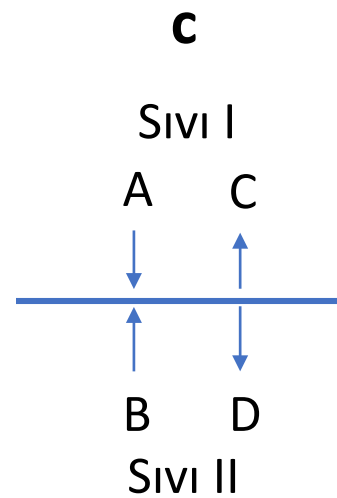
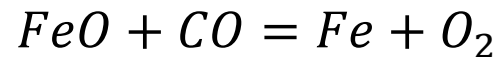
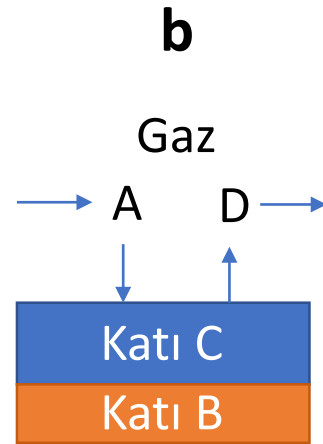
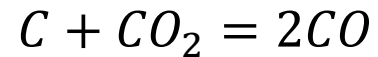
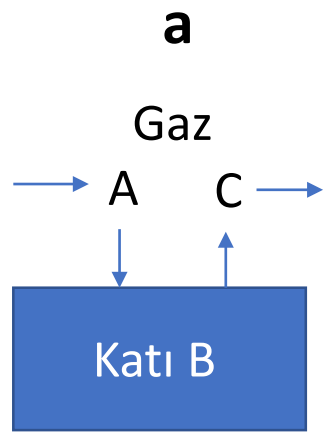
Birden fazla fazın olduğu reaksiyonlardır.

- İkinci faz bazen reaksiyon kabının yüzeyi olabilir.
- Heterojen katalik reaksiyonlara heterojen reaksiyondur.

Katı-Gaz reaksiyonları (Kavurma, redüksiyon vb.)

Sıvı-Sıvı (ergitmedeki Curuf-Metal)

Heterojen Reaksiyon Tipleri



Heterojen reaksiyonların çoğu

aşağıdaki reaksiyon adımlarından meydana gelir;

1. Reaktanların arayüzeye difüzyonu
2. Arayüzey reaksiyonu
 - a. Reaktanların adsorbsiyonu
 - b. Reaksiyonun gerçekleşmesi
 - c. Reaksiyon ürünlerinin desorbsiyonu
3. Reaksiyon ürünlerinin desorbsiyonu

- Her bir adımdaki reaksiyon hızı,
ileri-geri reaksiyonların hız sabitleri ve
her bir adımdan önceki ve sonraki
kimyasal aktiviteler veya konsantrasyonlar
yardımıyla hesaplanabilir.
- Difüzyon adımlarında;
reaksiyon hız sabitinin yerini
kütle transfer katsayısı alacaktır

Genellikle sıralanan adımlardan birinin hız sabiti
diğerlerine göre oldukça küçük olur.

Bu durumda bu adım reaksiyon hızını kontrol eden adım olur
ve

toplam reaksiyon hızı da bu adımın hızına eşit olur.

Metalürjik reaksiyonların çoğunda sıcaklık yüksektir
ve arayüzeyde gerçekleşen reaksiyon oldukça hızlıdır.

Bu durumda

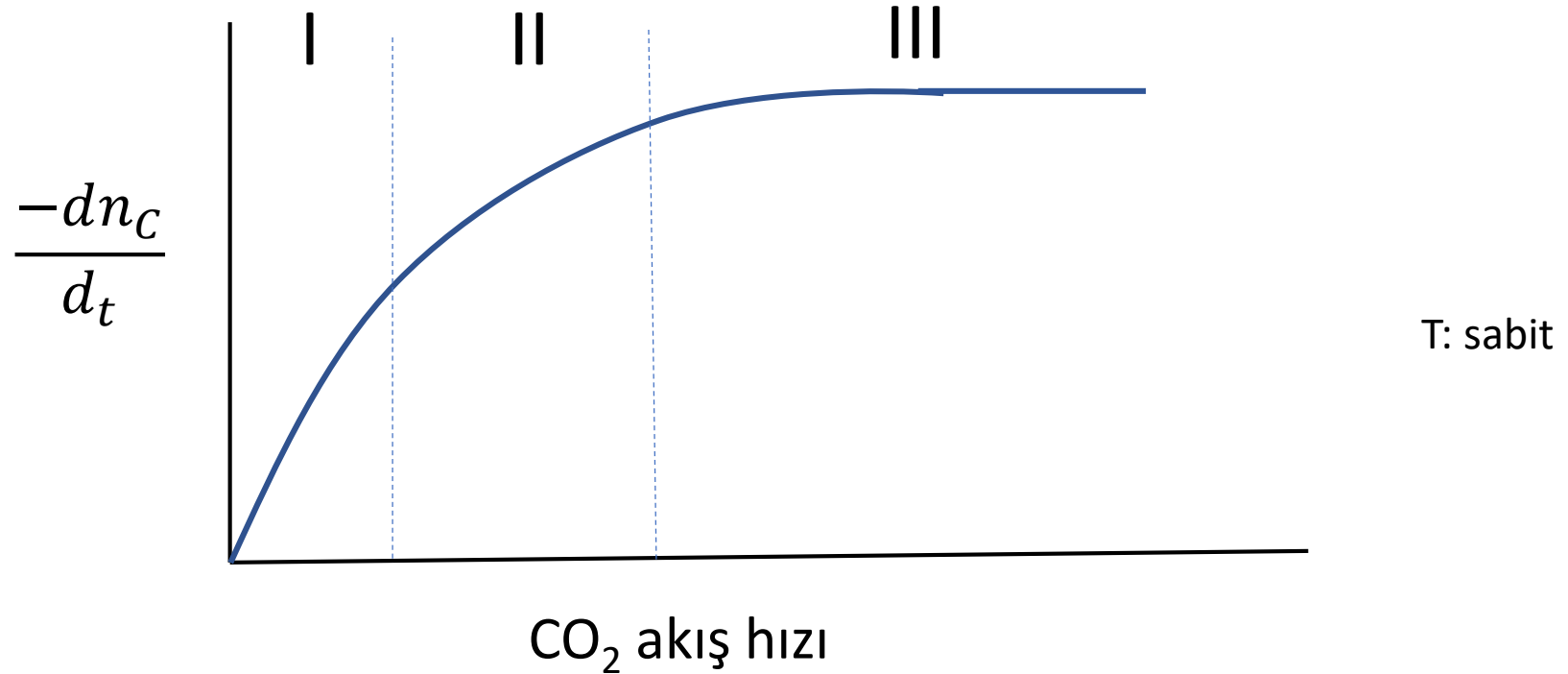
2. adımın reaksiyon hızını kontrol eden adım olması beklenmez.

Bu nedenle çoğu metalürjik proseste
difüzyon hızının önemi büyüktür.

Heterojen reaksiyona örnek olarak bir katı-gaz reaksiyonu inceleyelim;



Hızı kontrol parametreler: sıcaklık ve gaz akış hızı



I. bölge

Gaz akışı çok düşük olduğunda

CO₂ temini hız kontrol edici adımdır.

Çünkü;

Karbon yüzeyine ve yüzeyinden **difüzyon**

ve karbon yüzeyindeki kimyasal **reaksiyon hızlıdır.**

Karbon tüketim hızı ($-\frac{dn_C}{dt}$) gaz akış hızı ile orantılıdır.

II. bölge

Yüksek gaz akış hızlarında;

gazın karbon yüzeyine taşınması yeterli olmayacaktır

dolayısıyla bu aşamada:

difüzyon hızı kontrol eden adımdır.

Bu durumda karbon yüzeyinde

kimyasal reaksiyon **denge durumundadır**

III. bölge

Çok yüksek gaz akış hızlarında;

difüzyon hızlı

kimyasal reaksiyon ise yavaş kalacaktır.

Bu durumda yüzey reaksiyonu hızı belirleyici adım olacaktır.

Farklı adımlardaki hız sabitleri farklı sıcaklık katsayılarına sahiptir.

Kimyasal reaksiyonun hız sabiti

difüzyona göre sıcaklığa bağlı olarak daha fazla artmaktadır.

Bu nedenle sabit bir gaz akış hızında

yüksek sıcaklıklarda

difüzyonun hızını belirleyici adım olması beklenir.

İki veya daha fazla faz arasında meydana gelen reaksiyonlarda

hızı kontrol eden prosesleri iki temel grupta toplamak mümkün:

1. Difüzyon
2. Kimyasal reaksiyon

Her iki kontrol prosesine ait örnekler incelenmeden önce

difüzyon ve adsorbsiyon konusunda genel bilgileri hakim olmak gerekir.

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Adsorbsiyon

Dr. Raşit SEZER

ADSORBSİYON

Bir katının yüzeyindeki konsantrasyon değişmesi olayına **adsorbsiyon** denir.

Yüzeyde konsantrasyonu artan maddeye **adsorblanmış madde**, adsorblayan maddeye de **adsorban** denir.

Adsorbsiyon olayı maddenin yüzeyinde molleküller arasındaki kuvvetlerin denkleşmesinden kaynaklanır.

En iyi adsorbsiyon geniş yüzeye sahip olması sebebiyle gözenekli malzemelerde görülür.

Gazların katılar tarafından adsorbsiyonu için aşağıdaki özellikler yazılabilir:

1. Adsorbsiyon selektif bir olaydır.

2. Adsorbsiyon başlangıçta çok hızlıdır.

Adsorbanın doymuşluğa yaklaşmasıyla hız azalır.

3. Adsorbanın birim kütlesi tarafından adsorblanan gaz miktarı, gazın konsantrasyonu veya kısmi basıncı ile orantılıdır.

Ancak adsorban doygunluğunda basıncın arttırılmasının etkisi yoktur.

4. Adsorbsiyon çift yönlüdür.

Eğer gazın basıncı azaltılırsa gaz serbest bırakılır.

Yani adsorblanmış gaz ile adsorblanmamış gaz arasında bir denge vardır.

Kimyasal reaksiyon halinde bu denge bozulur.

Gazaların katılar tarafından adsorblanmasında iki tip adsorbsiyon sözkonusudur:

1. Fiziksel adsorbsiyon
2. Kimyasal adsorbsiyon

Fiziksel adsorbsiyon

Gaz molekülerini yüzeyde tutan kuvvetler fizikseldir.

Adsorblanmış ve adsorban arasında van der Walls bağları vardır.

Adsorbsiyon entalpisi düşüktür ve genellikle 5 kcal/mol civarındadır.

Maksimum Fiziksel Adsorbsiyon		Entalpileri, $-\Delta H_{ad}$ (kcal/mol)	
N ₂	20	CO	6
H ₂	5	O ₂	5
H ₂ O	13,6	CO ₂	6
CH ₄	5	Cl ₂	8,6

Kimyasal adsorbsiyon

Eğer adsorblanmış katı yüzeyinde daha kuvvetli bağ varsa kimyasal adsorbsiyon sözkonusudur.

Kimyasal adsorbsiyon entalpisi, fiziksele göre oldukça yüksektir genellikle 50 kcal/mol civarındadır.

Kimyasal adsorbsiyon entalpileri $-\Delta H_{ad}$ (kcal/mol)			
Adsorblanan madde	Adsorban		
	Cr	Fe	Ni
H ₂	45	32	-
CO	46	-	-
NH ₃	45	37	-
C ₂ H ₄	102	68	50
CO ₂	81	53,8	44

Fiziksel adsorbsiyon ve kimyasal adsorbsiyonu ayırt etmek için adsorbisyon entalpilerinin büyüklüğü ölçü olarak kullanılabilir.

adsorbsiyon entalpisi

-6 kcal/mol'den daha küçük negatif değerlerde ise:

fiziksel adsorbsiyon,

adsorbsiyon entalpisi

-10 kcal/mol'den daha büyük negatif değerlerde ise:

kimyasal adsorbsiyon,

olarak değerlendirilir.

Kimyasal adsorbsiyonda moleküller,
molekül içindeki atomların bağlarına benzer **valans kuvvetleri** ile
yüzeyde tutulur.

Molekülleri yüzeyde tutan valans bağ kuvvetleri
mesafe arttıkça azaldığından

kimyasal adsorbsiyon tek molekül katmanı ile sınırlıdır.

Adsorbsiyon izotermi

Sabit sıcaklıkta

adsorban tarafından adsorblanan madde miktarı ile

denge basıncı veya konsantrasyon

arasındaki bağıntıya

adsorbsiyon izotermi denir.

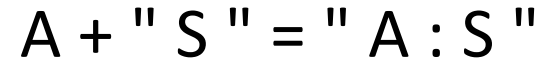
Çeşitli adsorbsiyon izotermi mevcuttur.

Langmuir izotermi

Langmuir izoterminde aşağıdaki konular kabul edilmiştir:

1. Adsorblanmış gaz monomoleküldür.
2. Adsorbisyon dengesi dinamik bir dengedir. Yani bir dt zamanında adsorblanan gaz miktarı katı yüzeyini terk eden gaz miktarına eşittir.
3. Adsorbsiyon hızı, gazın basıncı ve katı yüzeyinin işgal edilmemiş yüzeyi,
dezorbsiyon hızı ise işgal edilmiş yüzey ile orantılıdır

Adsorbsiyon ile yüzeyde monomoleküler bir tabanın meydana gelmesini aşağıdaki reaksiyonla gösterebiliriz;



"S" : işgal edilmemiş aktif alan

"A:S" : A atomu tarafından işgal edilmiş alanı göstermektedir.

Bu durumda;

İşgal edilmiş alanın oranı : $\theta = \frac{("A : S")}{("S") + ("A : S")}$

Boş alanın oranı : $(1 - \theta) = \frac{("S")}{("S") + ("A : S")}$

ile gösterilmektedir.

Adsorbsiyon hızı: r_a ve Desorbsiyon hızı: r_d ile gösterilirse:

$$r_a = k_a P(1 - \theta)$$

$$r_d = k_d \theta$$

Denge durumunda:

$$r_a = r_d$$

$$k_a P(1 - \theta) = k_d \theta$$

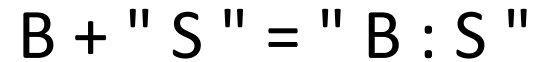
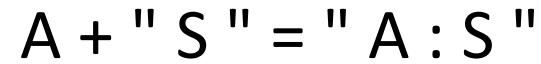
olacaktır.

$$K = \frac{k_a}{k_d}$$

denge sabiti yerine konulursa:

$$\theta = \frac{K P}{1 + K P}$$

Eğer katı bir madde A gazı ile reaksiyona girerek B gazı üretiyorsa
bu iki gaz molekülü yüzeydeki aktif bölgelere yerleşmek isteyecektir.



Bu durumda Langmuir izotermi yazarsak;

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

ve

$$\theta_B = \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$

elde edilir.

Manyetit (Fe₃O₄), Hidrojen (H₂) ile 40 atm hidrojen basıncına kadar yapılan indirgeme deneylerinde,

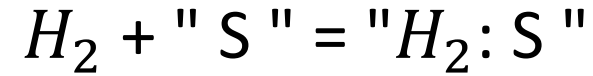
indirgeme hızının kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu saptanmıştır.

Hız kontrol edici adımın kimyasal reaksiyon olması halinde bu adımı ikiye ayırmak mümkündür;

- a) Arayüzeyde reaktan ve reaksiyon ürünlerinin adsorbsiyon ve desorbsiyonu,
- b) Adsorblanmış gaz molekülleri ile oksit arasındaki kimyasal reaksiyon,

Mc Kewan, manyetitin hidrojenle indirgenmesinde b reaksiyon adımının hızı kontrol eden adım olduğunu saptamıştır.

Hidrojenin oksit yüzeyindeki adsorbsiyonu için:



ve

$$\theta = \frac{(" H_2 : S ") }{(" S ") + (" H_2 : S ") }$$

yazılabilir.

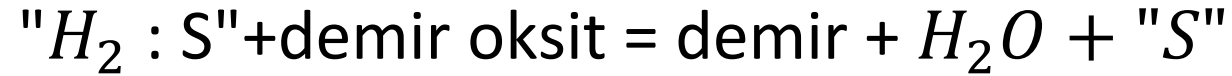
Bu durumda Langmuir izotermi yazarsak:

$$\theta = \frac{K_a P_{H_2}}{1 + K_a P_{H_2}}$$

K_a : adsorblanmış denge sabiti

P_{H_2} : hidrojen kısmi basıncı

İkinci aşama olarak adsorblanmış hidrojen ve demir oksit arasındaki reaksiyon yazılınca;



Hidrojenle gerçekleştirilen indirgemedede ileri-geri reaksiyonun reaksiyon hızı, R:

$$R = R_f \theta$$

R_f : hız sabiti (g/cm².dk) göstermektedir.

$$\theta = \frac{K_a P_{H_2}}{1 + K_a P_{H_2}}$$

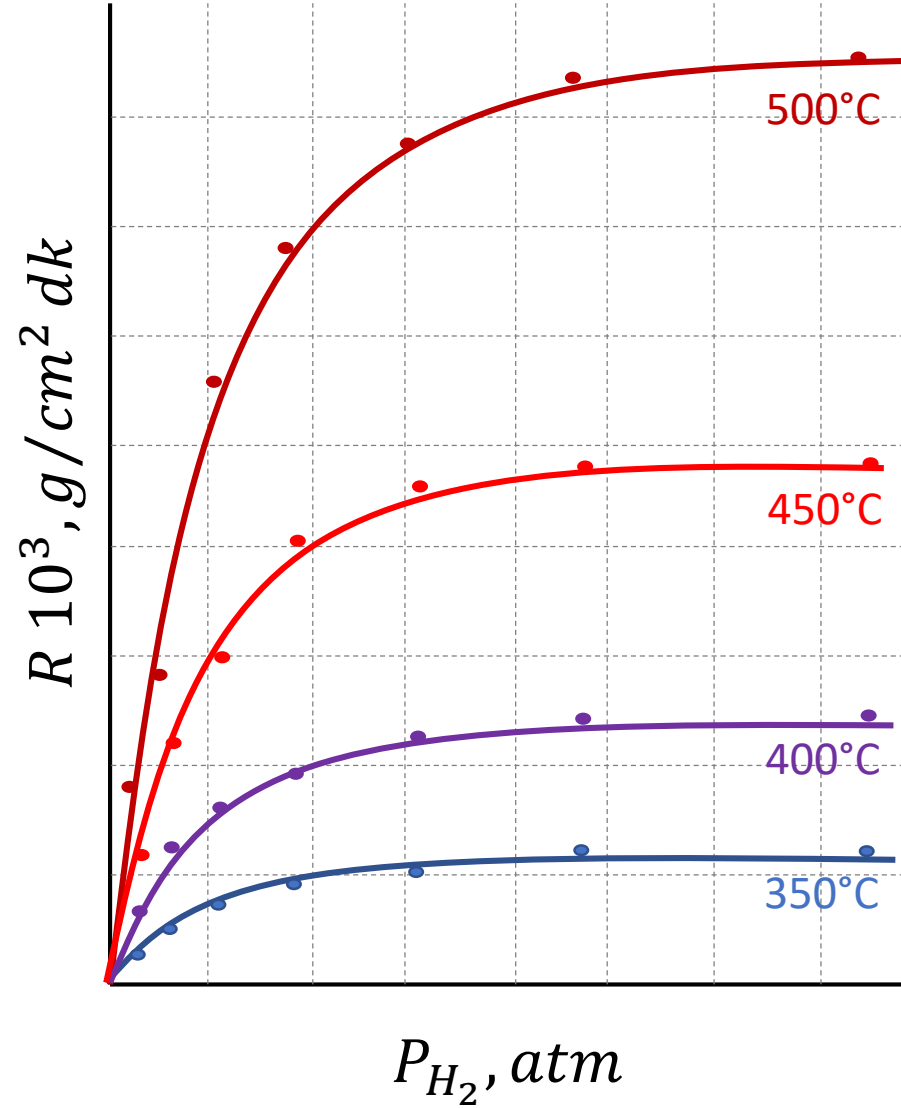
formülündeki θ yerine yazılırsa:

$$R = R_f \frac{K_a P_{H_2}}{1 + K_a P_{H_2}}$$

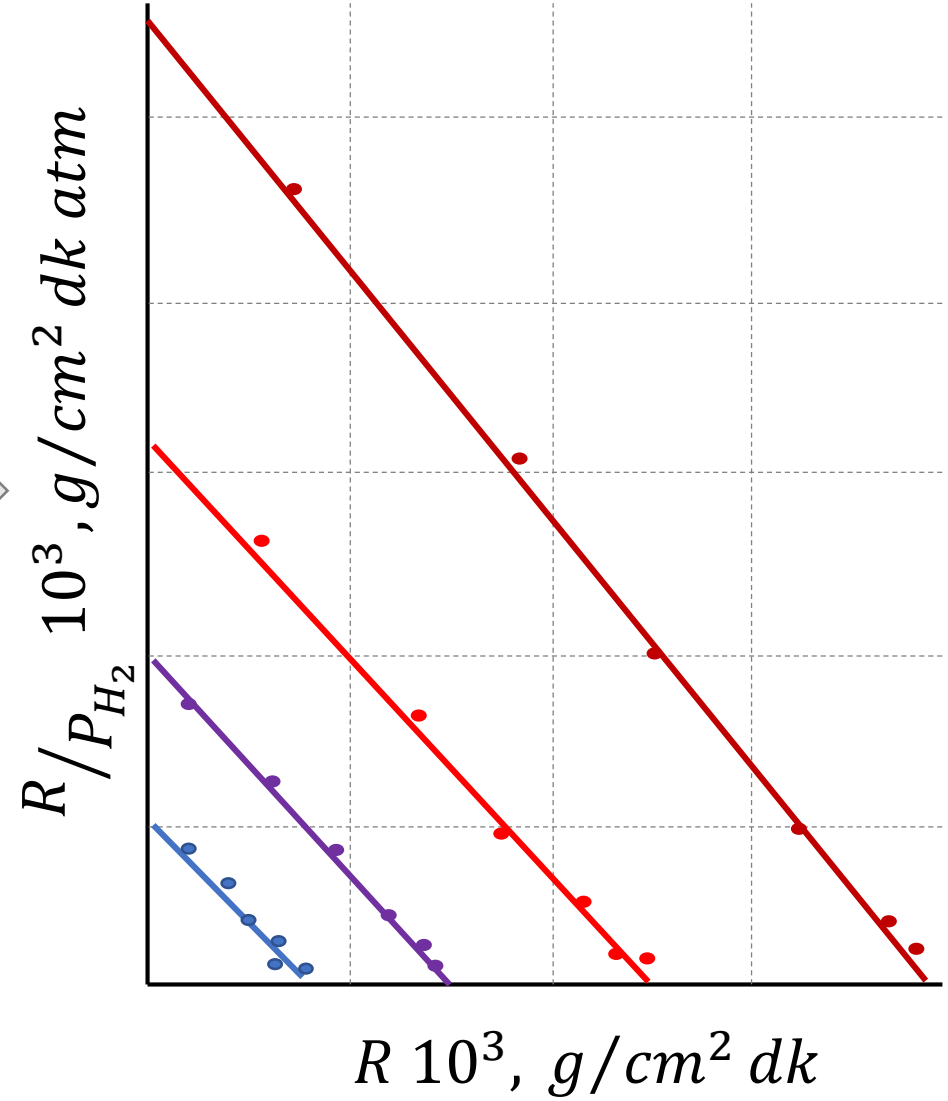
elde edilir ve düzenlenirse:

$$\frac{R}{P_{H_2}} = R_f K_a - K_a R$$

Manyetitin indirgeme hızına basıncın etkisi



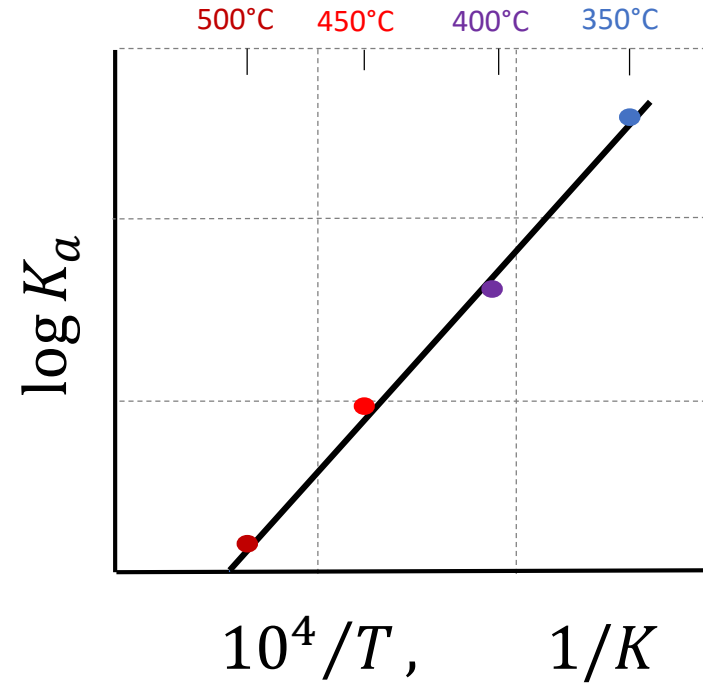
R-R/ P_{H_2} değişimi



Şekilden görüldüğü gibi R-R/P_{H2} değişimi lineerdir.

Eğimlerden ve doğruların apsis ve ordinatı kestiği noktalar yardımıyla her bir sıcaklık için K_a ve R_f saptanabilir.

Elde edilen K_a değerleri yardımıyla çizilen log K_a – 1/T değişim grafiği çizilir.



K_a reaksiyon denge sabitini gösterdiğine göre;

hidrojen adsorbsiyonu nedeniyle serbest enerjide meydana gelen değişim:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a = -4,575 T \log K_a$$

$\log K_a - 1/T$ grafiğindeki doğrunun eğiminden ve kesim noktalarından entalpi ve entropi değerleri elde edilebilir.

$$\theta = \frac{K_a P_{H_2}}{1 + K_a P_{H_2}} \quad \text{eşitliğinden görüldüğü gibi;}$$

hidrojen kısmi basıncının azalması ile işgal edilmiş alanların oranı da (θ) azalmaktadır.

Eğer işgal edilmiş alanlar çok seyrek ise:

$$R = R_f \frac{K_a P_{H_2}}{1 + K_a P_{H_2}} \quad \text{eşitliği yerine}$$

$$R = R_f K_a P_{H_2} \quad \text{kullanılabilir.}$$

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Difüzyon

Dr. Raşit SEZER

Bir iletme potansiyelinin etkisi altında bulunan moleküllerin veya akışkan kütlelerin hareketine **kütle iletimi** denir.

Kütle iletimi, kimyasal dengede olmayan bir sistemde meydana gelir.

Kimyasal dengenin meydana gelebilmesi için aşağıdaki üç durumdan birinin oluşması gerekir;

- a) Bütün fazlardaki basınç eşit olmalı
- b) Bütün fazlardaki sıcaklık eşit olmalı
- c) Fazlardaki her bir komponentin kimyasal potansiyelleri eşit olmalı

Eğer	a şartı yerine getirilemiyorsa:	yığın hareketi ve akışkan akımı	
	b şartı yerine getirilemiyorsa:	ısı iletimi	
	c şartı yerine getirilemiyorsa:	kütle iletimi	olacaktır.

Difüzyon (yayınma), atom veya molekül bazında kütle transfer prosesidir. Eğer bir fazda konsantrasyon farklılığı varsa bu durum difüzyona neden olacak itici güçtür.

Gazlarda ve sıvılarda her bir molekül/atom rastgele hareket ettiği için;
konsantrasyon farkları oldukça hızlı kapanabilir.

Katılarda ise atomlar kendi latis pozisyonlarında salınım halindedirler.

Isının etkisi ile iki atom yer değiştirebilir veya bir atom iki komşu atom arasındaki açıklıktan bir çatlak veya boş bir latis pozisyonuna doğru geçmek için baskı yapar.

Bu şekilde yeni bir atomun hareketi ile yeni bir boş pozisyon açığa çıkar.

Bir fazda yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük düşük konsantrasyonlu bölgeye doğru net bir transfer olacaktır.

Birim zamanda, yayınma yönüne dik birim kesitten geçen madde miktarına **difüzyon akısı** denir. I. Fick kanunu ile hesaplanır:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

J : difüzyon akı yoğunluğu, $mol/cm^2 s$

D : difüzyon katsayısı, cm^2/s

C : birim hacimdeki madde miktarı

x : difüzyon yönündeki mesafe

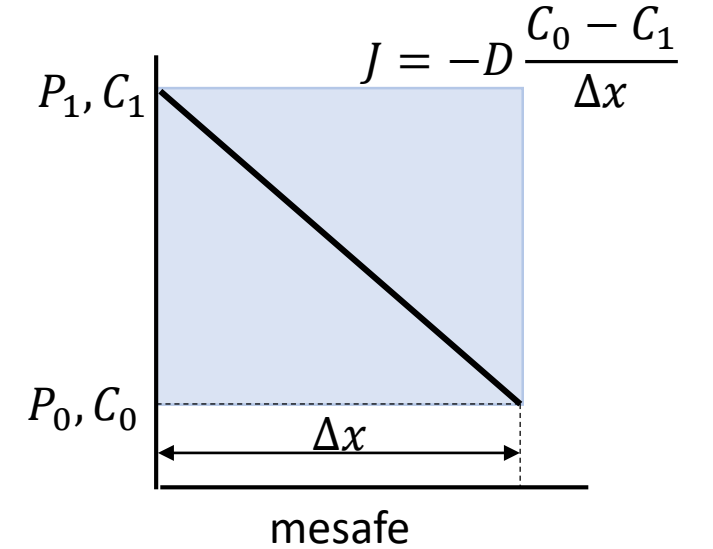
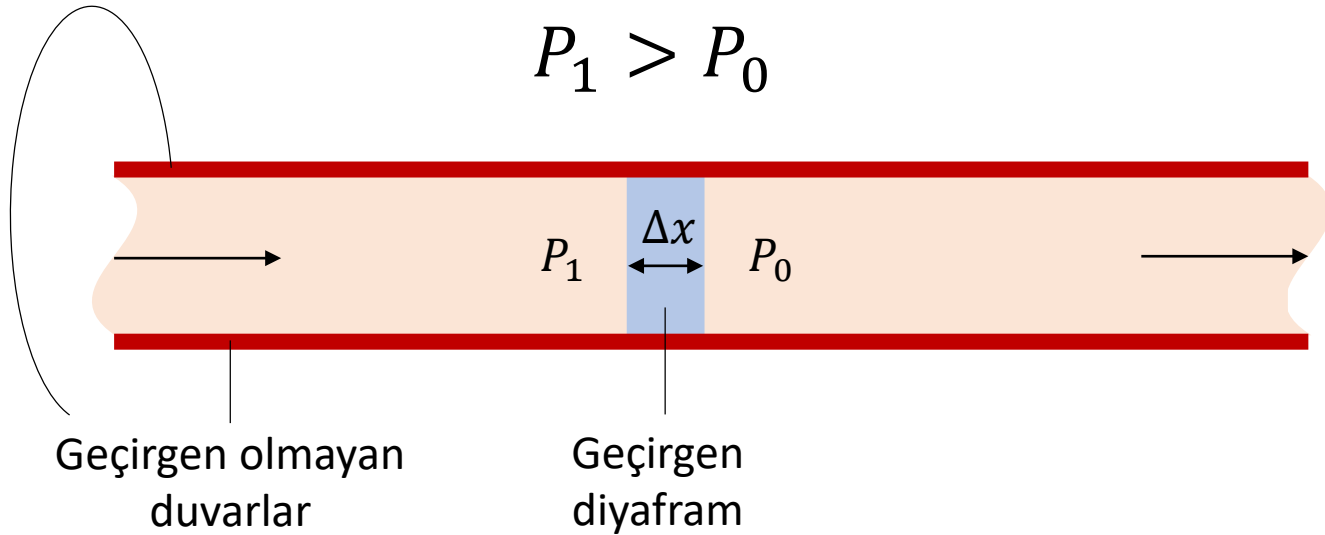
dC/dx : konsantrasyon gradyanı

I. Fick kanunu kararlı durumlar için uygulanır.

Kararlı duruma ulaşıldığında difüzyon mesafesi boyunca,

her noktada akı yoğunluğu sabittir ve

zaman veya mesafeden bağımsızdır.



Bir borunun içine yerleştirilmiş geçirgen bir diyaframdan gaz geçişi
olmaktadır.

Şayet diyaframın her iki tarafındaki da basınçlar sabit tutulursa;

$P_1 > P_0$ ve dolayısıyla da $C_1 > C_0$ olduğunda;

diyaframdaki konsantrasyon gradyanı sabit olur:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{\Delta C}{\Delta x} = \frac{C_0 - C_1}{\Delta x}$$

Bu durumda belirli bir sıcaklıkta ve sabit D için I. Fick kanunu:

$$J = -D \frac{C_0 - C_1}{\Delta x} \quad \text{şeklinde yazılır.}$$

Şayet diyaframın iki yanındaki basınçlar sabit tutulamıyor,
yani difüzyon ile basınçlar değişiyorsa:
konsantrasyon gradyanı zamanla değişecektir.

Bu duruma birinci durumdan daha çok rastlanır
ve kararsız durum difüzyonu olarak adlandırılır.

Bu durumda II. Fick kanunu kullanılır:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D \frac{dC}{dx} \right)$$

Eğer D konsantrasyondan bağımsız ise:

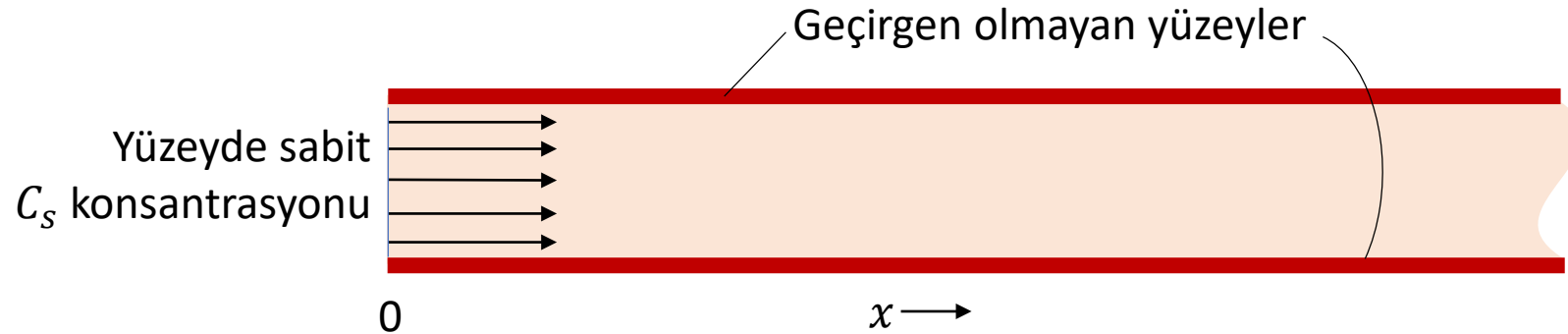
$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2}$$

şeklini alır.

Bu bağıntının çözümü bir maddenin difüze olduğu ortamın sınır şartlarına ve geometrisine bağlıdır. Farklı sınır şartlarına göre bağıntının çözümü de farklı olacaktır.

Örnek olarak yarı sonsuz bir ortamda tek yönlü difüzyonu inceleyelim.

Geçirgen olmayan yan duvarlara sahip bir slabın kesiti gösterilmiştir.



Slabın boyu çok uzun ise,
difüzyon nedeni ile bileşiminde bir değişim meydana gelecektir.

Difüzyon başlangıcında,
S yüzeyindeki konsantrasyon kısa bir sürede C_s değerine ulaşacak
ve difüzyon süresince sabit kalacaktır.

Bu sınır şartları genellikle aşağıdaki gibi özetlenebilir;

$$t = 0 \quad \text{ve} \quad 0 < x < \infty \quad \text{iken} \quad C = C_0$$

$$x = 0 \quad \text{ve} \quad 0 < t < \infty \quad \text{iken} \quad C = C_s$$

Sabit D değeri ve yukarıdaki sınır şartlarında farklı boyutlar için $x/\sqrt{Dt}$ 'ye karşılık gelen $(C_x - C_0)/(C_s - C_0)$ değerleri hazırlanabilir.

Tablodaki bu değerler yardımıyla C_0 , C_s ve D biliniyorsa; herhangi bir x mesafesindeki C_x konsantrasyonu, herhangi bir süre için hesaplanabilir.

$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0}$	$\frac{x}{\sqrt{Dt}}$	$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0}$
0,0	1,0000	0,9538	0,5000	2,8	0,0477
0,1	0,9436	1,0	0,4795	3,0	0,0399
0,2	0,8875	1,2	0,3961	3,2	0,0236
0,3	0,8320	1,4	0,3222	3,4	0,0162
0,4	0,7773	1,6	0,2579	3,6	0,0109
0,5	0,7237	1,8	0,2031	3,8	0,0072
0,6	0,6714	2,0	0,1573	4,0	0,0047
0,7	0,6206	2,2	0,1198	4,4	0,0019
0,8	0,5716	2,4	0,0897	4,8	0,0007
0,9	0,5245	2,6	0,0660	5,2	0,0002

Gazlarda difüzyon

A ve B gazları birbiri içerisinde yayındıklarında

A'nın B içindeki yayınma akım yoğunluğu

B'nin A içindeki yayınma akım yoğunluğunun

ters işaretlisi olacaktır.

$$J_A = -J_B = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} = D_{AB} \frac{dC_B}{dx}$$

Konsantrasyon birim hacimdeki mol sayısı ile verilmektedir
ve kısmi basınç ile ilişkisi:

$$C_A = \frac{P_A}{RT}$$

Kinetik gaz teorisine dayanarak:

$$D_{AB} = \frac{K_{AB}}{P_{toplam}} T^{3/2}$$

Şeklinde yazılabilir. Burada K_{AB} sıcaklık ve basınçtan bağımsız bir sabittir.

$P_{top.} = P_A + P_B$ olduğuna göre bağıntılar birleştirildiğinde:

$$J_A = -J_B = -\frac{K_{AB}}{RP_{top.}} T^{1/2} \frac{dP_A}{dx}$$

Gazların bileşimi genellikle kısmi basınç ile ifade edildiğinden yukarıdaki eşitlik daha kullanışlıdır.

Bağıntıdan görüldüğü gibi gazlardaki difüzyon hızı kısmi basınçla ve sıcaklıkla bağıntılıdır.

Gazlarda yayınma aktivasyon enerjisi katı ve sıvılara göre oldukça düşüktür.

K_{AB} gazın özellikleri ile ilgili bir sabittir ve ampirik olarak aşağıdaki gibi bulunmuştur:

$$K_{AB} = \frac{0,0043}{(V_A^{1/3} + V_B^{1/3})^2} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}$$

M_A, M_B : A ve B'nin molar ağırlıkları

V_A, V_B : A ve B'nin yoğun durumdaki hacimleri

Gözenekli ortam içinde difüzyon:

Gözenekli ortam içinde gaz yayılımı cevherlerin indirgenmesi, kavrulması, toz metalürjisi ile üretilen parçalardan gaz giderme gibi konularda önemlidir.

Şayet gözenek çapı serbest yol uzunluğuna (bir molekülün iki art arda çarpışması sırasında aldığı yol) göre büyükse yukarıda gazlar için anlatılan yayılma mekanizması geçerlidir.

Değilse Knudsen yayılım mekanizması söz konusudur:

$$D^P = D \gamma \xi$$

$$D^P = D \gamma \xi$$

D^P : gözenek içinde yayınma katsayısı, (cm^2/s)

D : serbest hacimdeki yayınma katsayısı, (cm^2/s)

γ : relatif por hacmi, ($V_{porozite}/V_{toplam}$)

ξ : labirent faktörü

Gözenekli ortamda yayınma, gaz moleküllerinin kendi aralarında çarpışmalardan olduğu kadar, gözenek duvarları ile çarpışmalardan etkilenir.

Labirent faktörü gözeneklerin geometrik şekli ve dağılımı ile ilgilidir.

Ancak ampirik olarak belirlenebilir.

$$D^P < D$$

$$\gamma \xi < 1$$

Sıvılarda difüzyon

Sıvı molekülleri yapıları itibariyle daha düşük enerjiye sahip olmaları ve daha yoğun olmaları nedeni ile çok daha yavaş difüze olmaktadır.

İkili gaz sistemlerinde 1 atm basınç altında ve oda sıcaklığında $0,5 \text{ cm}^2/\text{s}$ mertebelerinde olan difüzyon katsayısı aynı şartlarda ikili sıvı sistemlerinde $0,5 * 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ mertebelerindedir.

Sıvı moleküllern davranışı hakkındaki bilgiler ikili gaz sistemlerinde daha az olduğu için difüzyon katsayısının teorik olarak hesaplanması sıvılarda gazlara göre daha başarılıdır.

Sıvılarda difüzyon konusunda geliştirilmiş bazı teoriler
ve difüzyon sabitini hesaplamak amacıyla geliştirilmiş
ampirik bağıntılar mevcuttur.

Sıvılarda difüzyon katsayısının sıcaklıkla ilişkisini veren bağıntı şöyledir:

$$D = \frac{\kappa T}{6\pi r \eta}$$

κ : Boltzmann sabiti

r : yarıçap

η : sıvının vizkozitesi

Sıvılarda difüzyon aktivasyon enerjisi büyük değildir.

Sıvı metal sistemlerinde yayınma aktivasyon enerjisi 1 – 10 kcal arasında değişir.

Cüruf sistemlerinde ise 60 – 80 kcal değerleri arasındadır.

Örneğin:

%2,5 Mn içeren C'ca doymuş Fe-C çözeltisinde

Mn'ın difüzyon aktivasyon enerjisi 5,8 kcal'dir.

%39,4 CaO; %21,2 Al_2O_3 ve %38,8 SiO_2 içeren bir cürufta

Ca'un difüzyon aktivasyon enerjisi 56,6 kcal'dir.

Katılarda difüzyon

Katılarda kafes yapısı hakkında güvenilir bilgiler elde edilebildiği için yayınma mekanizmaları daha iyi anlaşılmıştır.

Genel olarak, bir katının kafesinde hareket eden bir atomun karşılaştığı kinetik engel bir sıvı veya bir gaz içindekinden daha büyüktür.

Katılarda difüzyon olduğu yer açısından üç grupta incelenebilir:

1. Hacim difüzyonu
2. Tane sınır difüzyonu
3. Yüzey difüzyonu

Hacim yayınması, atom çiftlerinin çeşitli hareketleri sonunda meydana gelebilir.

Yer alan yayınma durumunda bir atom, atom boşluğuna giderek orada yerleşir.

Arayer yayınmada ise atom kendi latis noktasından kalkarak arayer atomu haline gelir.

Tane sınırları malzemelerin diğer bölgelere göre atomik seviyede hatalı bölgeler olduğu için yayınma tane sınırları boyunca kolaydır.

Yüzey difüzyonu ise diğer türlere göre en kolay olanıdır.

Genellikle toz metalürjisinde görülür.

$$E_{hacim\ dif.} > E_{tane\ sınırı\ dif.} > E_{yüzey\ dif.}$$

$$D_{hacim\ dif.} < D_{tane\ sınırı\ dif.} < D_{yüzey\ dif.}$$

$$D = D_0 e^{-E_a/RT}$$

Eğer A ve B birbirleri içindeki yayınma katsayıları farklı olan iki katı olması durumunda:

A ve B yan yana birleştirilerek oluşturulan difüzyon çiftinin arayüzeyi, yayınma hızı farkı sebebiyle bir süre sonra yer değiştirecektir.

Buna Kirkendall etkisi denilmektedir.

Sistemin toplam difüzyon katsayı şu şekilde hesaplanabilir:



$$D_A > D_B$$



$$D = X_A D_A + X_B D_B$$

Kimyasal potansiyel altında difüzyon

Dışarıdan herhangi bir etki olmadığı sürece çözeltilerde difüzyon, kimyasal potansiyel gradyanı mevcut olduğunda gerçekleşir.

Şayet çözelti Raoult kanununa tabi ise

kimyasal potansiyel doğrudan molar konsantrasyonla ilgilidir ve izotermal şartlarda difüzyon için itici güç konsantrasyon gradyanıdır.

Bu tip çözeltilere genel difüzyon bağıntıları uygulanabilir.

İdeal olmayan çözeltilerde difüzyon yönünü

kimyasal potansiyel veya aktivite gradyanı belirler.

Bu tip ikili çözeltilerde difüzyon katsayısı için aşağıdaki bağıntı geçerlidir;

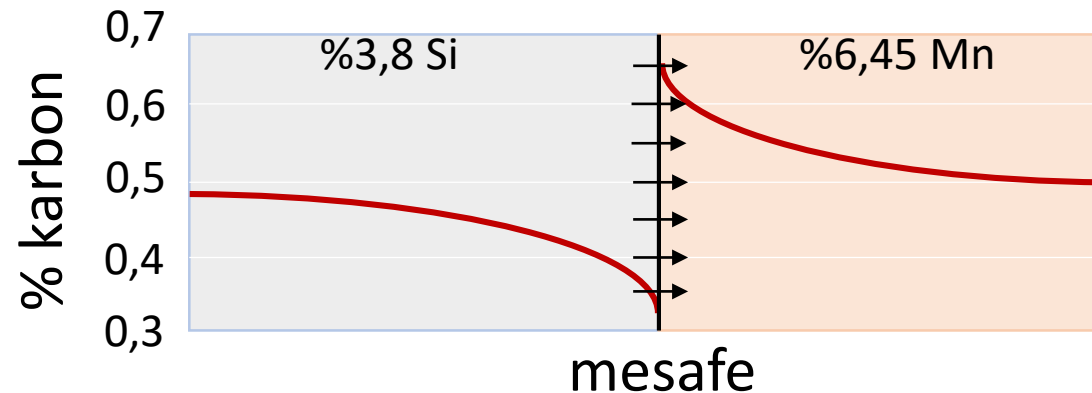
$$D = (X_A D_B^* + X_B D_A^*) \left(1 + \frac{d \log \gamma_B}{d \log X_B} \right)$$

D_A^*, D_B^* : Self difüzyon katsayısı

Kimyasal potansiyelin itici güç olması halinde, konsantrasyon gradyanına rağmen difüzyon meydana gelebilir. Bu durum uphill difüzyon olarak adlandırılır.

Farklı bileşimdeki iki çelik çubuk kaynak edilmiş ve 1050°C'de 10 gün tutulmuştur.

%3,8 Si içeren alaşımdaki C'un aktivitesi, %6,45 Mn içeren alaşımdakinden daha fazla olduğu için konsantrasyon profilinden görüldüğü gibi C, düşük karbonlu bölgeden yüksek bölgeye difüze olmuştur.



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Heterojen Reaksiyonların Karakteristiği I

Dr. Raşit SEZER

Ara yüzey varlığı

Heterojen reaksiyonlar birden fazla faz arasında gerçekleştiği için; bir ara yüzey ile karakterize edilir.

Bir katı-gaz reaksiyonunda ara yüzey, katının gaz ile temas ettiği dış yüzeyidir.

Sıvı-sıvı reaksiyonda birbiri içinde çözünmeyen iki sıvı arasındaki yüzey ara yüzeydir.

Heterojen reaksiyonlara ara yüzeye bağlı olarak 5 grupta değerlendirilebilir;

1. Katı – Gaz
2. Katı – Sıvı
3. Katı – Katı
4. Sıvı – Gaz
5. Sıvı – Sıvı

Ara yüzey	Reaksiyon	Örnekler
Katı – Gaz	$K + G \rightarrow G:K$	<u>Fiziksel:</u>
		adsorbsiyon
		<u>Kimyasal:</u>
		Metallerin oksidasyonu
	$K_I + G_I \rightarrow G_{II}$	Karbonun yanması
		Florürleşme
		Klorürleşme
	$K_I \rightarrow K_I + G$	Karbonatların veya sülfatların parçalanması
	$K_I + G_I \rightarrow K_{II} + G_{II}$	Sülfürlerin oksidasyonu
		Oksitlerin gazla redüksiyonu
Katı – Sıvı	$K \rightarrow S$	<u>Fiziksel:</u>
		Ergime
		<u>Kimyasal:</u>
		Liç
		Sementasyon

Ara yüzey	Reaksiyon	Örnekler
Katı – Katı	$K_I \rightarrow K_{II}$	<u>Fiziksel:</u>
		Sinterleme
		Faz Dönüşümü
	$K_I + K_{II} \rightarrow K_{III} + G$ $K_I + K_{II} \rightarrow K_{III} + K_{IV}$	<u>Kimyasal:</u>
		Oksitlerin C ile Redüksiyonu Oksitlerin Metaller ile Redüksiyonu
Sıvı – Gaz	$S_I + G_I \rightarrow S_{II}$	<u>Fiziksel:</u>
		Pnömatik Proseslerle Çelik Yapımı
	$S_I + G_I \rightarrow S_{II}$	<u>Kimyasal:</u> Gazların Sıvılarda Çözünmesi
Sıvı – Sıvı	$S_I \rightarrow S_{II}$	<u>Fiziksel:</u>
		Curuf – Metal Reaksiyonları

Ara yüzey alanı

Katılarla gerçekleştirilen reaksiyonlarda küçük taneler, daha fazla yüzey alanına olduklarından büyük tanelere göre daha hızlı reaksiyona girerler.

Sıvı-gaz ve sıvı-sıvı reaksiyonlarda iki faz iyi karıştırıldığında, büyük yüzey alanına sahip gaz habbeleri veya küçük sıvı damlaları olduğundan reaksiyon hızı artar.

Yani sadece fazlar arasındaki ara yüzey alanını değiştirerek reaksiyon hızı değiştirilebilir.

Ara yüzey geometrisi

Bir katının bir sıvı veya gaz ile reaksiyonunda katının şekli, proses hızının belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır.

Eğer reaksiyona giren katı, bir plaka veya disk şeklinde ise yüzey alanı reaksiyon boyunca sabit kaldığından reaksiyon hızı da sabit olur.

Reaksiyona giren katı, küresel veya silindir formunda ise, yüzey alanı reaksiyon boyunca değişeceğinden reaksiyon hızı da değişir.

Bir metalin asitte çözünmesi şeklindeki bir katı-sıvı reaksiyonunda hız eşitliği;

asit konsantrasyonu sabit kabul edilirse aşağıdaki gibi yazılabilir;

$$Hız = \frac{dw}{dt} = k A C$$

W: t anındaki katının ağırlığı

A: yüzey alanı

C: asit konsantrasyonu

K: hız sabiti

Hız eşitliği yardımıyla katının geometrisinin değişimine bağlı olarak farklı kinetik eşitlikler elde edilebilir:

Yassı levha: yüzey alanı (A) çözünme süresince sabit kaldığından;

$$- \int_{w_0}^w dw = k A C \int_0^t dt$$

$$w_0 - w = k A C t$$

$t - (w_0 - w)$ değişimi eğrisinden hız sabiti (k) hesaplanabilir.

Küre: küresel parçalarda yüzey alanı zamanla azalacağı için;

$$\text{Hız} = -\frac{dw}{dt} = k A C$$

$$A = 4\pi r^2$$

$$w = \frac{4}{3}\pi r^3 d$$

$$r = \left(\frac{3}{4\pi} \frac{w}{d}\right)^{1/3}$$

$$A = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{2/3} w^{2/3}$$

$$-\frac{dw}{dt} = k 4\pi \left(\frac{3}{4\pi d}\right)^{2/3} w^{2/3} C$$

$$-\frac{dw}{dt} = k' w^{2/3}$$

$$-\int_{w_0}^w \frac{dw}{w^{2/3}} = k' \int_0^t dt$$

$$3 (w_0^{1/3} - w^{1/3}) = k' t$$

$t - (w_0^{1/3} - w^{1/3})$ değişiminin eğiminden reaksiyon hız sabiti hesaplanabilir

Farklı geometrik şekle sahip örneklerle gerçekleştirilen reaksiyonlarda benzer yöntemle kinetik eşitlikler elde edilebilir.

Eşitliklerden de görüldüğü gibi hız eşitlikleri, reaksiyona girmiş kısmın oranı (R) ile ifade edilebilir:

$$R = \frac{w_0 - w}{w_0}$$

Bu durumda küresel şekilli katılarla gerçekleştirilen reaksiyonlar için hız eşitliği:

$$1 - (1 - R)^{1/3} = \frac{k C}{r_0} t$$

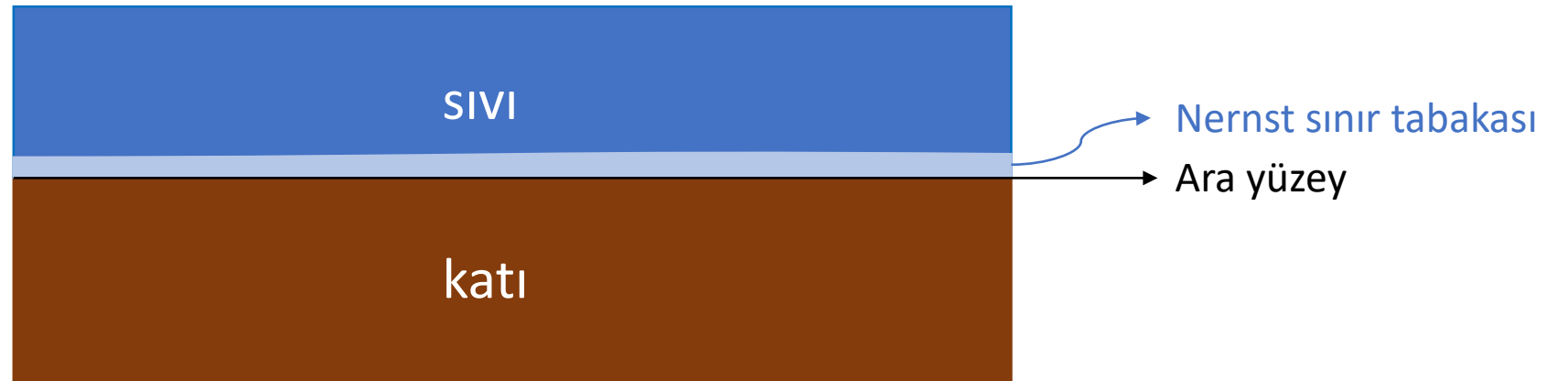
veya

$$1 - (1 - R)^{1/3} = k' t$$

şeklini alır.

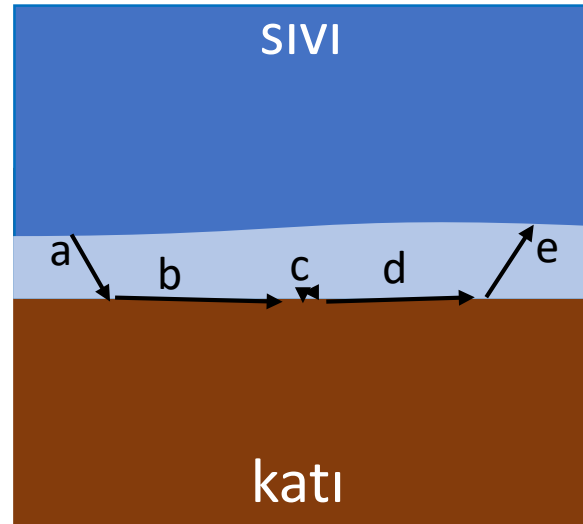
Sınır tabakası

Sıvı ile temas halinde olan bir katının yüzeyinde
sıvının hidrodinamik koşullarına bağlı olarak
değişen kalınlıkta ve akışkanın laminar olduğu
bir sınır tabakası oluşur.
Reaktanlar ara yüzeye ulaşmak için bu tabakadan geçmek zorundadırlar.



Bir katı-sıvı reaksiyonundaki reaksiyon adımları aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- a) Reaksiyona girecek moleküllerin arayüzeye difüzyonu
- b) Arayüzey adsorbsiyonu
- c) Arayüzeyde reaksiyon
- d) Reaksiyon ürünlerinin desorbsiyonu
- e) Reaksiyon ürünlerinin arayüzeyden difüzyonu



Bu durumda heterojen reaksiyonlar, en yavaş adıma bağlı olarak;
Difüzyon kontrollü,
Kimyasal reaksiyon kontrollü, veya
Karışık kontrollü olarak gerçekleşirler.

Sınır tabakası,
katı-gaz veya sıvı-gaz arasında
durgun bir gaz tabakası şeklinde oluştuğu gibi,
sıvı-sıvı veya katı-katı arasında da oluşur.

Katı-katı arasındaki sınır tabakası,
reaksiyon ürünlerinden meydana gelir
ve zamanla kalınlığı artar.

Difüzyon kontrollü reaksiyonlarda;

arayüzeydeki kimyasal reaksiyon hızı,

reaktanların arayüzeye difüzyon hızından daha büyük olduğu için

arayüzeyde reaktan konsantrasyonu, $C_i=0$ 'dır.

Bu durumda hız eşitliği;

$$hız = \frac{D}{\delta} A (C - C_i) = \frac{D}{\delta} A C$$

D : Difüzyon katsayısı

δ : Sınır tabakası kalınlığı

C : Reaktan konsantrasyonu

C_i : Arayüzeydeki reaktan konsantrasyonu

Kimyasal kontrollü reaksiyonlarda;

kimyasal reaksiyon hızı,

difüzyon hızına göre daha düşüktür.

Bu durumda hız eşitliği;

$$hız = k A C_i^n$$

n : Reaksiyon derecesi

Karışık kontrollü reaksiyonlarda;

difüzyon ve kimyasal reaksiyon hızı

birbirine çok yakın ya da eşittir.

Bu durumda;

sınır tabakası boyunca konsantrasyon gradyanı oluşur

ve arayüzeyde reaktan konsantrasyonu, $C_i \neq 0$ 'dir.

$$hız = \frac{D}{\delta} A (C - C_i) = k A C_i^n$$

Sınır tabakasının kalınlığı,
akışkanın hidrodinamik koşulların bağlı olduğundan;
karıştırma hızının arttırılması ile
sınır tabakasının kalınlığı azalacağı için
difüzyon hızı da artacaktır.

Ancak kimyasal reaksiyon kontrollü proseslerde
reaksiyon hızı karıştırma hızından bağımsızdır.

Sıcaklığın etkisi

Difüzyon katsayısının ve reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa olan bağımlılıklarındaki farklılık nedeniyle:

Difüzyon kontrollü prosesler, kimyasal reaksiyon kontrollü proseslere göre sıcaklığa daha az bağımlıdır.

Difüzyon katsayısının sıcaklığa bağılılığı lineerdir, kimyasal reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağımlılığı eksponansiyeldir.

Sadece katı-katı reaksiyonlarda difüzyon katsayısı sıcaklıkla eksponasiyel olarak değişir,

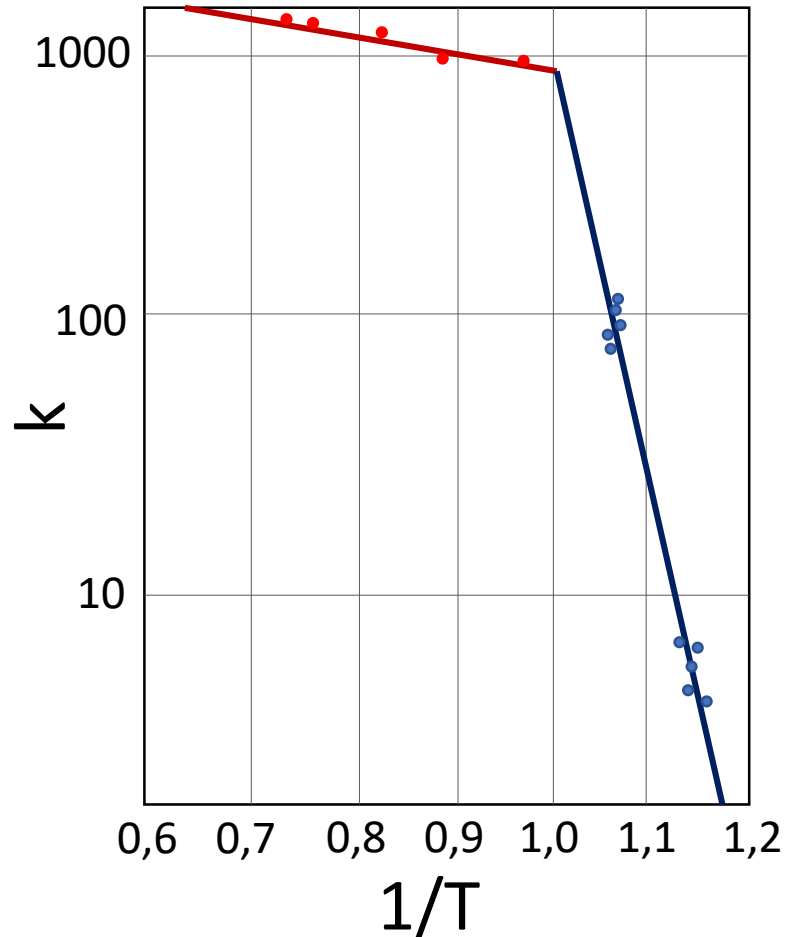
bu tip reaksiyonlar yüksek aktivasyon enerjisine sahiptirler

(200-400 KCal/mol)

Bir prosesin mekanizması

düşük sıcaklıkta kimyasal reaksiyon kontrollü iken
yüksek sıcaklıkta difüzyon kontrollüye değişebilir.

Bu durum $\ln k - 1/T$ değişiminden görülebilir.



Yüksek sıcaklıkta;

düşük aktivasyon enerjisi : düşük eğim

$$R_{kimyasal\ reak.} > R_{difüzyon}$$

difüzyon kontrollü

Düşük sıcaklıkta;

yüksek aktivasyon enerjisi : yüksek eğim

$$R_{difüzyon} > R_{kimyasal\ reak.}$$

kimyasal reaksiyon kontrollü

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

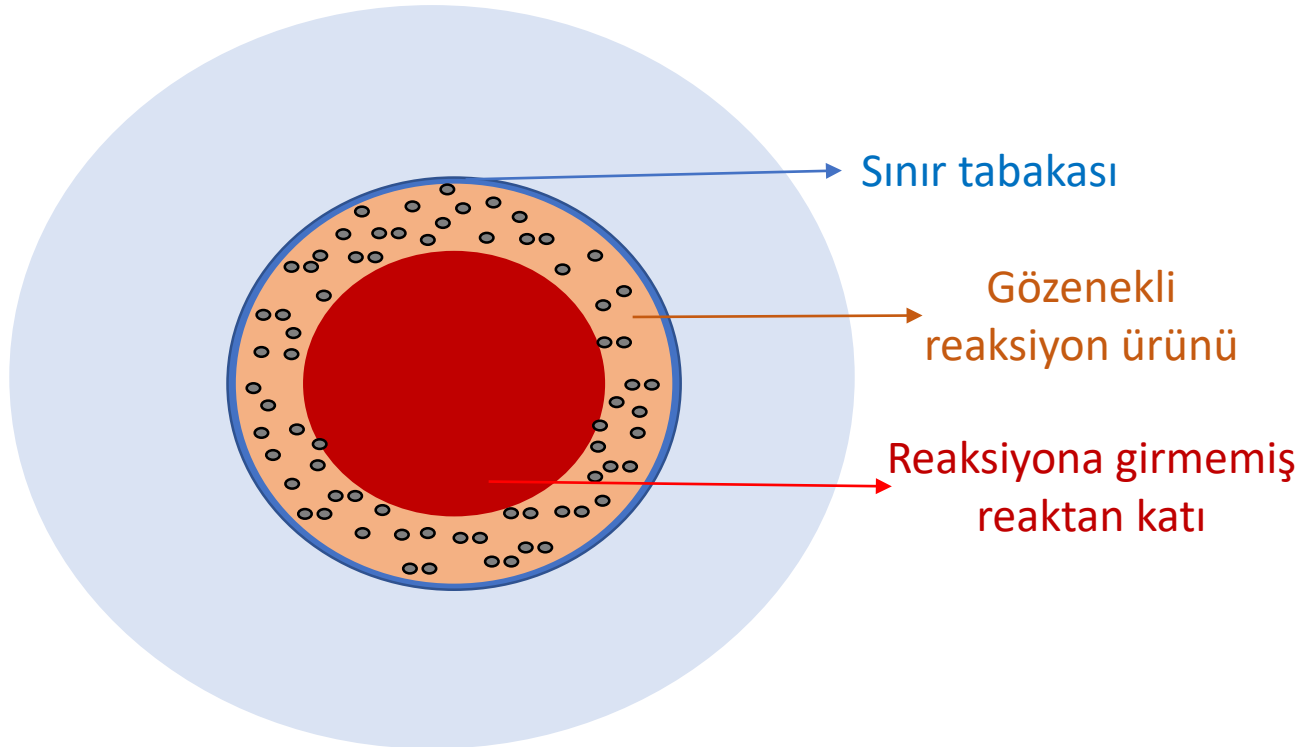
Heterojen Reaksiyonların Karakteristiği II

Katı reaksiyon ürününün yapısı

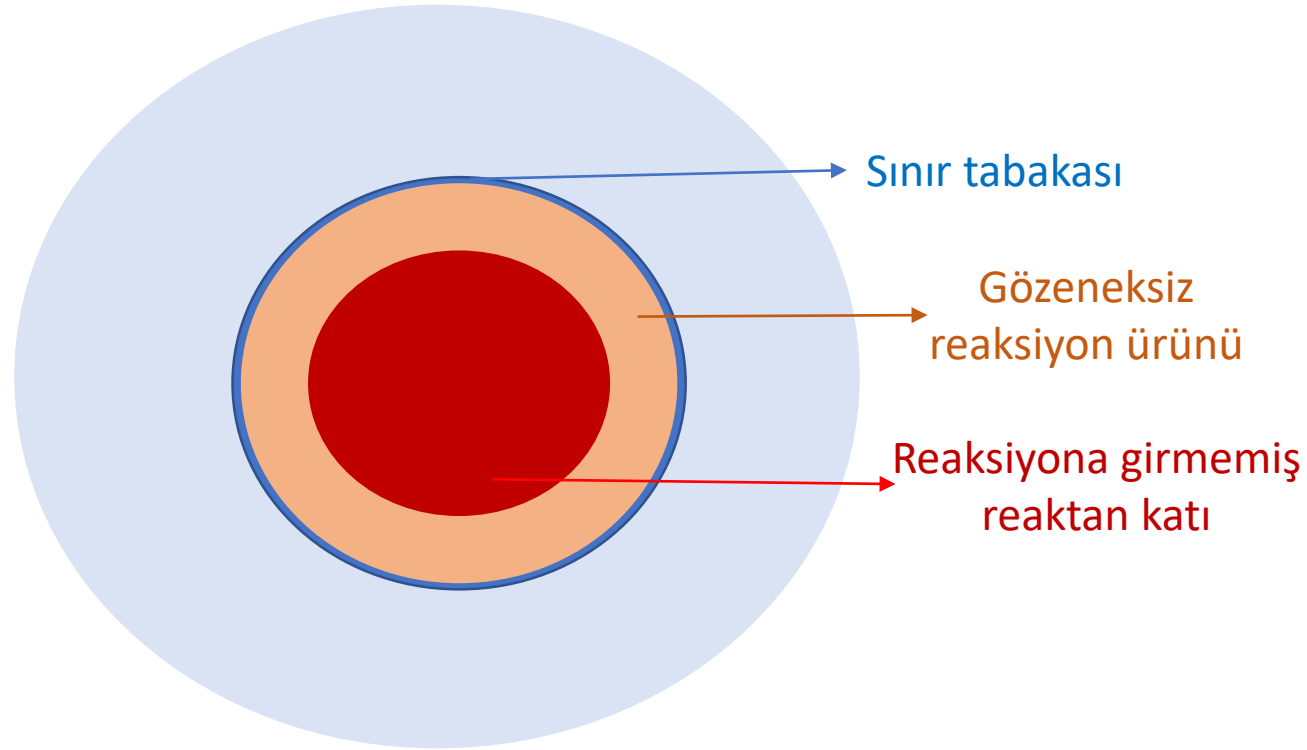
Dr. Raşit SEZER

Katı reaksiyon ürünün yapısı

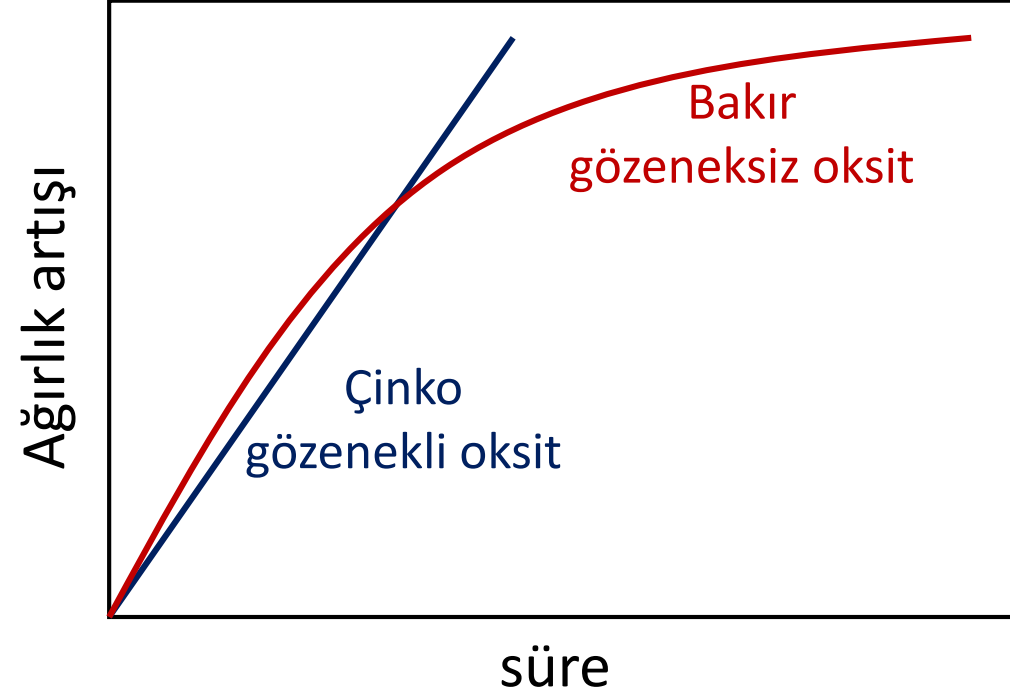
Bir katının reaksiyonunda gözenekli bir ürün tabakası oluşuyorsa, bu tabaka arayüzeye ulaşmak isteyen reaktan için bir engel oluşturmaz ve hız reaksiyon ürününün varlığından fazla etkilenmez.



Reaksiyon ürünü katı gözeneksiz (sürekli) olması halinde ise, reaktan arayüzeye ulaşınca kadar bu tabakadan geçerken büyük dirençle karşılaşacağı için reaksiyon hızı süre ilerledikçe yavaşlayacaktır.



Sınır tabakası nedeniyle direnç her iki durumda da söz konusudur ve her iki prosesi de etkiler.



Katılarda olan reaksiyonlarda
oluşan reaksiyon ürününün yapısına bağlı olarak
reaksiyon kinetiği incelenirken
katının geometrisine göre de incelenmelidir.

Yassı levha: levhanın yüzeyinde **poröz** (gözenekli) bir reaksiyon ürünü oluşuyorsa;

proses difüzyon kontrollü ise:

$$hız = \frac{D}{\delta} A C$$

kimyasal kontrollü ise:

$$hız = -\frac{dw}{dt} = k A C$$

Gözeneksiz bir ürün tabakası oluşması durumunda,

sınır tabakasının direnci

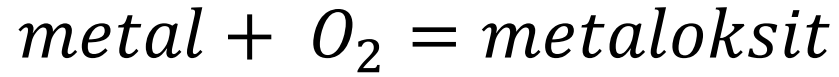
katı reaksiyon ürününün direnci yanında ihmal edilebilir.

Bu durumda reaksiyon hızı,

arayüzeyde meydana gelen ürün tabakasının kalınlığı ile ters orantılıdır.

Gözeneksiz ürün tabakasının oluşuğu reaksiyonlarla metalürjide sıklıkla karşılaşılmaktadır:

katı metal/metaloksit ile gazlar ile redüksiyon veya oksidasyon



Oksidasyon önce metalin yüzeyinde meydana gelir ve oluşan yoğun oksit tabakası oksidasyonun içeriye doğru ilerlemesini engeller.

Oksidasyonun devam etmesi için

ya metal iyonun oksit tabakasından geçerek yüzeye doğru difüzyonu
ya da oksijen iyonun içerideki metale doğru difüzyonu gereklidir.

Genelde metalin dışarıya doğru yayınması, oksijenin içeriye doğru yayınmasından daha hızlıdır.

Gözeneksiz oksit tabakasının oluşumu oksidasyonu yavaşlattığı için oksitlenme hızı (dy/dt) oksit tabakasının kalınlığı ile ters orantılıdır.

Bu durumda çoğu metalin oksidasyonunda oksitlenme hızı, belirli sıcaklık aralıklarında, oksit filminden metal iyonunun veya oksijen iyonun difüzyonu ile kontrol edilir.

Oksitlenme hızı "parabolik hız kanunu" ile hesaplanabilir.

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k'}{y}$$

y : oksit tabakasının kalınlığı

k' : sabit

t : süre

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k'}{y}$$

$$\int y \, dy = \int k' \, dt$$

$$y^2 = 2k' t + A'$$

A' : integrasyon sabiti

Oksidasyon sebebiyle meydana gelen ağırlık artışı, Δm ,
oksit filmin kalınlığı ile orantılıdır.

$$\Delta m = 2k t + A$$

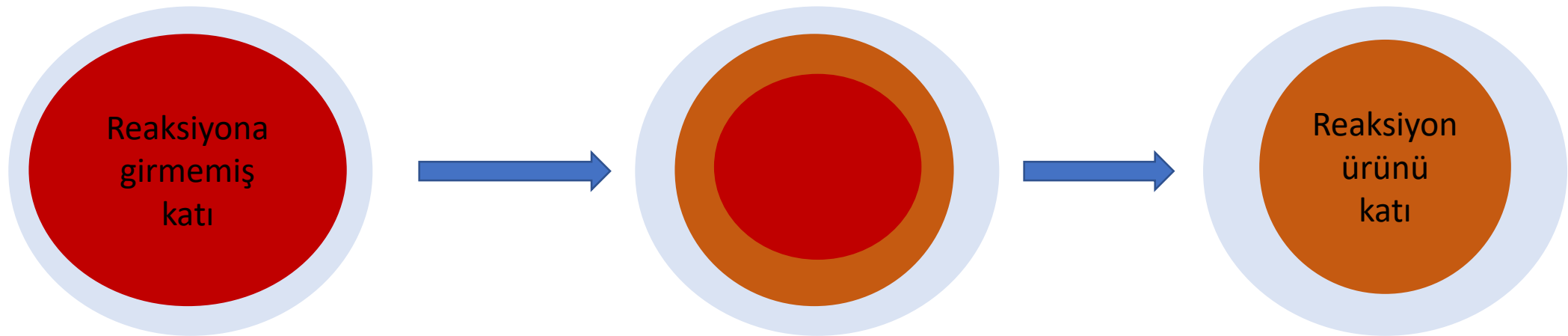
k : parabolik hız sabiti

A : sabit

Küresel şekilli katı maddelerle gerçekleştirilen reaksiyonlarda reaksiyon arayüzeyi oldukça belirgindir.

Reaksiyon ilerlemesi ile reaksiyon arayüzeyi parçanın dış yüzeyinden merkezine doğru ilerler ve reaksiyona girmiş ve girmemiş kısım arasında kesin bir sınır oluşturur.

Bu model reaksiyon **topokimyasal model** olarak adlandırılır.



Oluşan reaksiyon ürünleri çevre fazda çözünüyorlarsa
zamanla yüzey alanı azalacaktır.

Örnek:

karbonun havada yanması veya bir katının sıvıda çözünmesi

Hızı kontrol eden adım:

kimyasal reaksiyon veya difüzyon.

Oluşan reaksiyon ürünleri,
metallerin veya metal sülfürlerin oksidasyonu
veya oksitlerin gazlarla redüksiyonu olduğu gibi,
orijinal katı madde ile reaksiyona giren gazlar arasında bir tabaka oluşuyorsa;
reaksiyonun ilerleyebilmesi için moleküllerin bu tabakadan difüzyonla
taşınması gerekir.

Difüzyon ürün tabakasının yapısına bağlı olarak,
kristal latisinde katı difüzyonla veya
reaksiyon ürünlerindeki porlarda gaz difüzyonu ile gerçekleşir.

Reaksiyon ürünlerindeki porlardan gaz difüzyonu,
reaksiyon ürünlerinin hacminin orijinal reaktandan daha az
olması durumunda gerçekleşir.

Bu durumda poröz bir reaksiyon ürün tabakası oluşur.

Ancak çoğu metalin oksidasyonunda metal oksit
orijinal reaktandan daha fazla hacim işgal eder.

Bu durumda da yoğun bir tabaka oluşur ve
difüzyon kristal latisinde meydana gelir.

Sınırlı kalınlıkta poröz bir reaksiyon ürünü tabakasına sahip bir üründe
belirli sıcaklıkların altında genelde kimyasal reaksiyon
hız belirleyici adımdır.

Bu durumda hız eşitliği:

$$1 - (1 - R)^{1/3} = k t \quad \text{olacaktır.}$$

Eğer reaksiyon kimyasal kontrollü ise

$[1 - (1 - R)^{1/3}] - t$ değişimi lineer olacak
ve eğimden hız sabiti hesaplanabilecektir.

Yoğun bir reaksiyon ürünü tabakasının meydana geldiği durumda
difüzyon yavaştır

ve arayüzey reaksiyonu ise dengeye ulaşmıştır.

Bu durumda reaksiyon hızını kontrol eden adımın

difüzyon olması beklenir.

Kinetik eşitlikler farklı olacaktır.

Bu durum için farklı kişiler tarafından geliştirilen

çeşitli eşitlikler mevcuttur.

Küresel şekilli katılarda reaksiyonun gözeneksiz reaksiyon ürününden difüzyonla kontrol edilmesi durumunda geçerli kinetik eşitlikler:

Jander eşitliği:
$$\left[1 - (1 - R)^{1/3}\right]^2 = k t$$

Crank-Ginstling ve Brounshtein eşitliği:

$$\left[1 - \frac{2}{3} R - (1 - R)^{2/3}\right] = k t$$

Valensi eşitliği:
$$\left[1 - (z - 1)R\right]^{2/3} + (z - 1)(1 - R)^{2/3} = k t$$

$$z = \frac{1}{\alpha} \frac{V_P}{V_R}$$

z : stokiometri faktörü

V_P : ürünün molar hacmi

V_R : reaktanın molar hacmi

Bu ifadelerin zamana (t) bağlı değişimleri lineerdir.

Değişim doğrusunun eğimi hız sabitini (k) verir.

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Metalurjik Süreçlerin Kinetiği

Sıvı Faz İçeren Heterojen Reaksiyonlar

Dr. Raşit SEZER

Reaksiyona giren fazlar

gaz-sıvı, sıvı-sıvı-katı-sıvı veya gaz-katı ise

bu tür reaksiyonlarda reaktan ve reaksiyon ürünlerinin

arayüzeye ve arayüzden taşınmalarında

zorlanmış veya doğal konveksiyon akımları etkin rol oynamaktadır.

Bir akışkan faz,

doğal konveksiyon veya karıştırma nedeni ile hareket halinde ise

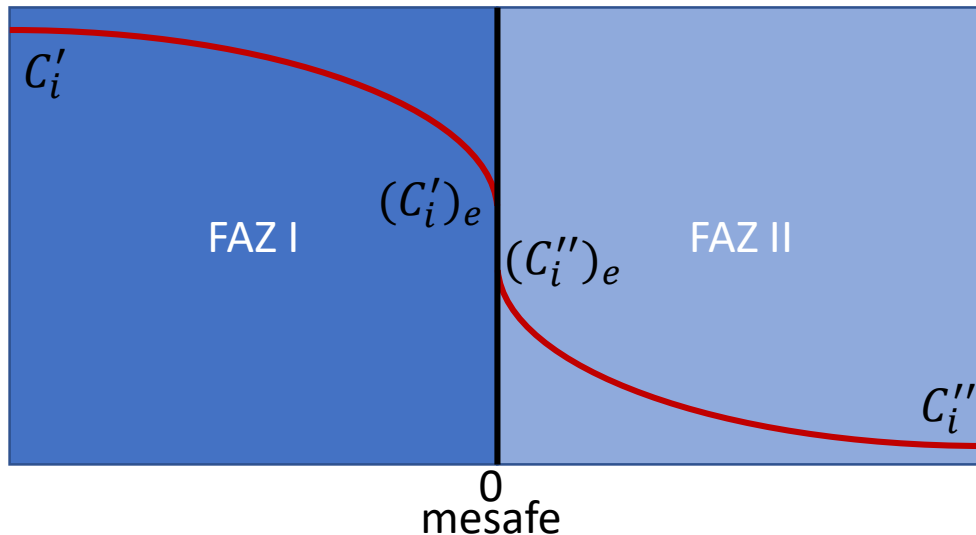
arayüzeye yakın bir bölgede bir konsantrasyon profili oluşur.

I ve II nolu sıvı fazlar arasındaki arayüzey reaksiyonunun çok hızlı ise:
arayüzeydeki $(C_i')_e$ ve $(C_i'')_e$ konsantrasyonları,
fazların C_i' ve C_i'' genel konsantrasyonlarından farklı olur.

Whitman tarafından gerçekleştirilen iki faz film teorisine göre:

$$J_i = h_i'[(C_i') - (C_i')_e] = h_i''[(C_i'') - (C_i'')_e]$$

J_i : i çözünenin FazI'den FazII'ye birim zamanda ve birim alandaki transfer hızı
 h_i' ve h_i'' : film kütle transfer katsayısı, cm/s



I ve II nolu fazların karıştırılması nedeniyle oluşan,
çözünen i maddesinin konsantrasyon profili:

C_i' ve C_i'' homojen bulk konsantrasyonu

$(C_i')_e$ ve $(C_i'')_e$ arayüzeydeki denge konsantrasyonu

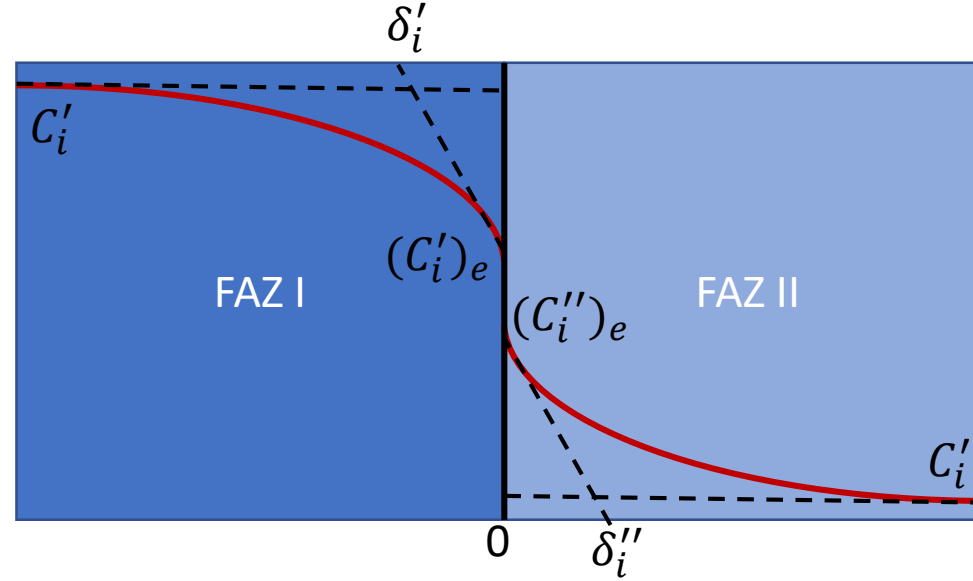
h'_i nin birimi cm/s olarak alındığında ve

D'_i ve D''_i difüzyon katsayılarını gösterdiğine göre:

$$h'_i = \frac{D'_i}{\delta'_i} \quad \text{ve} \quad h''_i = \frac{D''_i}{\delta''_i}$$

δ'_i ve δ''_i : difüzyon sınır tabakası kalınlıkları

δ değerleri şekilden görüldüğü gibi $x=0$ 'da arayüzeydeki konsantrasyon profillerine çizilen teęetin eğiminden hesaplanabilir.



Film kütle transfer katsayısı (h) ve sınır tabakasının kalınlığı (δ), sıcaklığın, bileşimin, viskozitenin ve sıvı ortamın yoğunluğunun, sistemin hidrodinamik şartlarının bir fonksiyonudur.

Akışkanın karıştırılma hızı arttığında film kütle transfer katsayısı artar ve
şayet arayüzey reaksiyonu çok hızlı değilse
difüzyon hız belirleyici adım olmaktan çıkar.

Bu durumda;

A: arayüzey alanını gösterirse,

birim zamanda transfer olan molekül sayısı (n_i)

$$n_i = A h'_i [(C'_i) - (C'_i)_e]$$

