

172864

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ MAKİNA BÖLÜMÜ

YOKSEK SICAKLIKTAKİ ALEVLERDE
GAZ KİNETİĞİ VE SPEKTROSKOPİ ÖLÇME

Yıldız Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü'nce

"DOKTOR MÜHENDİS"

Ünvanı verilmesi için kabul edilen tezdır.

Yük. Müh.
Muhittin AKYÜZ

TÜRKİYE
BİLİMSEL VE TEKNİK
ARAŞTIRMA KURUMU
KÜTÜPHANESİ

Tezin Enstitüye verildiği tarih: 5 Kasım 1984

Tezin savunma tarihi : 22 Nisan 1985

Doktora Yöneticisi: Doç. Raif DURAK (YÜ)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Yaşar Özdemir (İTÜ)

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Behçet Safgönül (İTÜ)

İstanbul, 1985

TEŞEKKÜR

Tez yöneticiliğini üstlenerek yardımlarını
esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Raif DURAK'a

1982 yılında verilmiş olan iki yıllık burs için
University of California San Diego Enerji Başkanı
Sayın Dr. S.S. PENER'e, Araştırma Projesi'nin so-
rumluluğunu yüklenen Sayın Dr. K.G.P. SULTZMAN'a
ayrıca beraber çalıştığım doktora öğrencisi A.
Hamins'e teşekkür etmek isterim.

Tezin hazırlanmasında her türlü manevi des-
teği veren eşim Maria AKYÜZ'e de ayrıca teşekkür-
lerimi sunmak isterim.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

S E M B O L L E R

Ö Z E T

S U M M A R Y

BÖLÜM I

G İ R İ Ş

1.1.	YANMA TEORİSİ	3
1.2.	HİDROKARBONLARIN YANMASI	5
1.2.1.	Yüksek Sıcaklıklarda Hidrokarbonların Oksitlenmesi	6
1.3.	REAKSİYON HIZI	10
1.4.	PROBLEMİN ÖNEMİ	12
1.5.	ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	13
2.1.	IŞIĞIN EMİSYONU VE ABSORBSİYONU	20
2.2.	ABSORBSİYON ÇİZGİLERİ VE ABSORBSİYON KATSAYISI	21
2.3.	GAZLARIN ABSORBSİYON KATSAYISI PROFİLİ	22
2.3.1.	DOPPLER GENİŞLEMESİ	23
2.3.2.	LORENTZ GENİŞLEMESİ	25
2.3.3.	VOİGT DENKLEMİ	27
3.1.	NORMAL ŞOK TÜPÜ	28
3.2.	ŞOK TÜPÜNDE SICAKLIK DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ .	32
3.3.	İDEAL GAZLAR İÇİN ŞOK DENKLEMLERİNİN ÇIKARTILMASI	35

SAYFA

3.4.	ŞOKUN DİYAFRAM BASINÇ ORANINA BAĞLILIĞI	39
3.5.	YANSIYAN ŞOK DALGASI	42
3.6.	GERÇEK GAZLAR İÇİN YANSIYAN ŞOK DENKLEMLERİNİN ÇIKARTILMASI	42

BÖLÜM IV

DENEY ALETLERİNİN TARIFI

4.1.	ŞOK TUPU.....	50
4.2.	VAKUM SİSTEMİ	53
4.3.	GAZ KARIŞIMI HAZIRLAMA SİSTEMLERİ	59
4.4.	SPEKTROSKOP ALETLER	62
4.5.	FORMALDEHİT'İN HAZIRLANMASI	71

BÖLÜM V

DENEYSEL İŞLEMLER

5.1.	BAŞLANGIÇ (CH_2O) KONSANTRASYONUNUN BELİRTİLMESİ	73
5.2.	DENEYİN YAPILIŞI	74
5.3.	LORENTZ GENİŞLEMESİNİN TAYİNİ	81
5.4.	ABSORBSİYON KATSAYISININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ	86
5.5.	ABSORBSİYON KATSAYISININ EMİSYON DEĞERLERİ İLE ÖLÇÜLMESİ	90
5.6.	(CH_2O) KONSANTRASYONUNUN ZAMANA GÖRE DEĞİŞİMİ	95
5.7.	(CH_2O) DEKOMPOZİSYON BULGULARI	99
5.8.	(CH_2O) OKSİTLENME BULGULARI	99
5.9.	(CH_2O) OKSİTLENME VE DEKOMPOZİSYON BULGULARININ BİRBİRLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI	103

SAYFA

6.1.	(CH ₂ O) DEKOMPOZİSYON BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	107
6.2.	(CH ₂ O)/(N ₂ O) OKSİTLENME BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ	112
6.3.		118

E K L E R

REFERANSLAR

ÖZGEÇMİŞ

SEM BOLLER

E	: Aktivitasyon enerjisi (Kcal/mole)
h	: Plank sabiti (6.624×10^{-27} erg.san.)
v	: Frekans (1/san.)
K_v	: Absorbsiyon katsayısı ($\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)
l	: Absorbsiyon ortam kalınlığı (cm)
I_o	: Absorbe olmadan önce ışık şiddeti (Volt)
I_v	: Absorbe olduktan sonra ışık şiddeti (Volt)
Δv	: Absorbsiyon eğri profilinin yarı genişliği (cm)
τ	: Zaman (saniye)
n	: Molekül sayısı
m	: Kütle
T	: Sıcaklık
c	: Işık
m	: Birim kütle (kg/mol)
T	: Sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)
P	: Gaz basıncı (atm., torr)
c	: Işık hızı (2.9979×10^{10} cm/san.)
k	: Boltzman sabiti (1.3803×10^{-16} erg $^{\circ}\text{K}$)
R_o	: Molar gaz sabiti (8.3166×10^7 erg/mole $^{\circ}\text{K}$)
N	: Avagadro sayısı (6.0254×10^{23} mole $^{-1}$)
b_c	: Lorentz yarı genişliği ($\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)
b_D	: Doppler yarı genişliği ($\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$)
M_a	: Gazın atom ağırlığı
M_m	: Gaz molekül ağırlığı
z	: Atomların çarpışma sayısı
a	: Voigt parametresi
ξ	: Absorbsiyon eğrisi görünüm katsayısı
λ	: Dalga boyu (μm , mikron)
$\omega = 1/\lambda$	: Dalga numarası
S	: Absorbsiyon eğri şiddeti ($\text{cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$)
u_2	: Temas yüzeyi hızı (m/san)
u_s	: Normal şok hızı (m/san)
u_{SR}	: Yansıyan şok hızı (m/san)
M_s	: Mach sayısı

a	: Ses hızı (m/sn)
H	: Entalpi (Kcal/mole)
R	: Birim kütle için gaz sabiti ($8.31441 \text{ jK}^{-1} \text{ mole}^{-1}$)
γ	: C_p/C_u ısınma ısısı oranı
B^0	: Siyah cisim fonksiyonu
$X_{F,O}$	: Oda sıcaklığında (CH_2O) konsantrasyonu
X_F	: (CH_2O)nun herhangi bir tanındaki konsantrasyonu
$\Delta\lambda$	: Spektral aralık (μm)
r_f	: İleri reaksiyon için hız katsayısı ($\text{cm}^3/\text{mol. san.}$)
r_r	: Geri reaksiyon için hız katsayısı ($\text{cm}^3/\text{mol. san.}$)
C	: Gaz konsantrasyonu
G_f^0	: İleri reaksiyonlarda Standart Gibbs Serbest Enerjisi (Kcal/mol.)
G_r^0	: Geri reaksiyonlarda Standart Gibbs Serbest Enerjisi (Kcal/mol.)
K	: Reaksiyon katsayısı ($\text{cm}^3/\text{mol. san.}$)

Bu tezde; hidrokarbonların alev içerisinde yanmasından meydana gelen ara ürünlerden formaldehitin, gerek yüksek sıcaklıklardaki ^{bozunma} dekompozisyonu ve gerekse N_2O ile oksidasyonu şok tüp ve spektroskopik ölçme tekniği kullanılarak incelenmiştir.

Deneylerde, $1200 \leq T [^{\circ}K] \leq 2200$ sıcaklıklarda ve $1.8 \leq P(\text{atm.}) \leq 2.7$ basınçta CH_2O/Ar karışımının dekompozisyon hızı ile $CH_2O/N_2O/CO/Ar$ karışımlarının oksidasyon hızları ölçülerek saptanmıştır.

Ölçmelerde, (CH_2O) konsantrasyonu, $3.508 \mu m$. dalga boyunda He-Xe laser ışınının absorpsiyonu bulgularından saptanmakla beraber (CH_2O) nun kırmızı ötesi radyasyon enerjisinin kaydedilmesinden hesaplanmıştır. (CO_2) , (H_2O) radyasyon enerjileri bulguları oksidasyon deneyinde, (CO) radyasyon enerjisi bulguları ise dekompozisyon deneyinde değerlendirilmiştir.

Altı bölümden oluşan bu çalışmada; birinci bölümde alevin yapısı, reaksiyon hızı, problemin önemi ve daha önceki çalışmalar incelenmiştir. İkinci bölümde spektroskopik ölçme tekniği ve teorisi ile formaldehitin spektroskopisine yer verilerek hesaplamalar için hangi denklemlerin kullanılacağı irdelenmiştir. Üçüncü bölümde de şok dalgası ve şok tüp tekniği hakkında gerekli açıklamalarda bulunularak, gerçek ve ideal gazlar için şok parametrelerinin hesap edilmesi gösterilmiştir.

Dördüncü bölümde deney aletlerinin tanımı ile beraber dalga boyu kalibrasyonu ve bu aletlerin ayarlanması hakkında gerekli işlemler belirtilmiştir. Ayrıca formaldehitin hazırlanması da bu bölümde verilmiştir.

Beşinci bölümde deneysel işlemler ve hesap yöntemleri ile birlikte emissiyon ve absorpsiyon bulgularının birbirleri ile karşılaştırılması yapılmıştır. Bu deney bulgularının değerlendirilmesi, çıkartılan sonuç ve bu konuda ileri çalışmalar için gerekli öneriler de altıncı bölümde bahsedilmiştir.

S U M M A R Y

Formaldehyde (CH_2O) is an intermediate product in the combustion of methane and other hydrocarbons in flame. In this thesis, CH_2O pyrolysis and oxidation by nitros oxide (N_2O) were studied in high temperature utilizing shock tube technique and spectroscopic measurements. Pyrolysis and oxidation rates of CH_2O were measured behind reflected shock waves for 1200 T, ($^\circ\text{K}$) 2200 and 1.8 P, (atm.) 2.7, in the mixtures of $\text{CH}_2\text{O}/\text{Ar}$ and $\text{CH}_2\text{O}/\text{N}_2\text{O}/\text{CO}/\text{Ar}$ respectively.

Concentrations of CH_2O were monitored by absorption of HeXe laser radition at $3.508\mu\text{m}$, as well as by CH_2O emission in the infrared.

Emission from CO_2 , H_2O radiations were monitored in the oxidation experiments; CO emission was monitored during pyrolysis.

This thesis has six chapters. The structure of flame, reaction rate, the purpose of this study and previously published work on this subject were presented in the first chapter. In the second chapter, the theory of spectroscopy of CH_2O was illustrated. Shock wave and shock tube technique, derivation of shock parameters in ideal gas and real gas, were discussed in the third chapter. In chapter four, experimental apparatus and the preparation of CH_2O were described. Chapter five dealt with experimental procedures and calculations were performed. CH_2O concentration histories derived from absorbtion were compared with emission measurements. Experimental data was evaluated and discussed in chapter six. This thesis concluded with the extracted results and suggestions for further research in this field of study.

Muhittin AKYÜZ
İstanbul, 1984

BİRİNCİ BÖLÜM

G İ R İ Ş

Yanma araştırmalarında esas amaç alevin yapısının belirtilmesidir. Bir alev içerisinde farklı bölgelerin boyutlarının belirtilmesini gerektirdiği gibi sistem içerisinde bulunan elementlerin konsantrasyonu, hızı ve sıcaklığının bilinmesini de gerektirir.

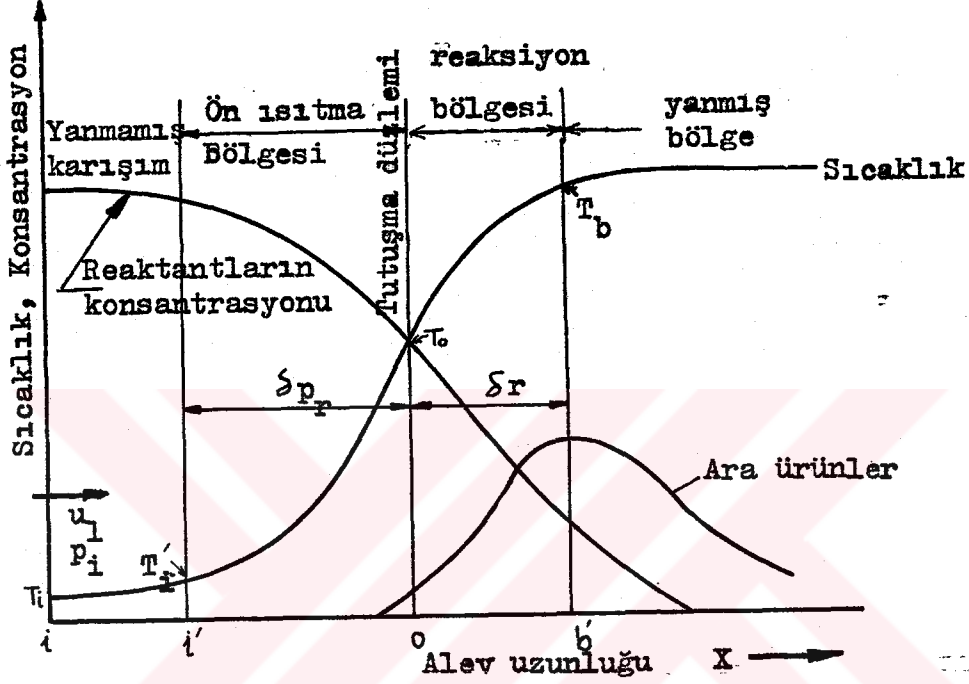
Tek boyutlu bir alevi inceleyecek olursak bu alev dört bölgeye ayrılır (1):

- a- Yanmamış gazlar,
- b- Ön ısıtma,
- c- Reaksiyon,
- d- Yanmış gazlar

gibi bölgelerden ibarettir. Bunlar Şekil (1.1)'de görülmektedir. Yanmamış gaz karışımı alev içerisinde üniform hız, sıcaklık ve konsantrasyonda ilerlemektedir. Ön ısıtma bölgesinde alev içerisinde ısı kondüksiyon yolu ile yanmamış gaz karışımının sıcaklığını yükseltir. Bu durumda kimyasal reaksiyon hızı ve açığa çıkan ısı ihmal edilecek mertebededir. Bütün kimyasal reaksiyon ve açığa çıkan ısı, reaksiyon bölgesi içerisinde meydana gelir. Alevden çıkan gaz yanmış gaz bölgesine, üniform hız, sıcaklık ve konsantrasyonda girer.

Prensip itibariyle ön ısıtma bölgesi, sıcaklığın arttığı reaksiyon bölgesi ve ekzotermik reaksiyonun başladığı ve bittiği bölge olarak tariflenir. Teorik olarak yanmamış bölge ile ön ısıtma bölgesindeki sıcaklık yükselmesi üstel fonksiyonlu olup yanmış gaz bölgesine asimtotik olarak yaklaşır.

Ön ısıtma ve reaksiyon bölgesi arasındaki sınıra tutuşma düzlemi denir. Bu düzlemdeki sıcaklık, ekzotermik reaksiyonun henüz başladığı değere yükselmiştir.



Şekil 1.1: Bir boyutlu ön karışımli alevin yapısı (Chigior, N. Ref. 1)

Reaksiyon bölgesi de iki bölümde incelenir;

a- İlk reaksiyon bölgesi, hidrokarbonların büyük bir kısmı bu bölgede yanar. Reaksiyon hızı ve sıcaklık gradyanı yüksektir.

b- Yanmadan sonraki bölge; (CO) ve (H₂) gibi elemanların (CO₂) ve (H₂O)'ya dönüştüğü yerdir. Sıcaklık yükselmesi ve reaksiyon hızı burada pek yüksek değildir. Reaksiyon bölgesinin kalınlığı atmosferik basınçta, hidrokarbon alevi için $\delta_r = 0,2 \text{ mm. ile } 0.7 \text{ mm.}$ arasındadır.

Yanma esnasında (CO), (H₂), (CH₂O) gibi ara ürünler meydana gelmektedir. Bunlardan bilhassa (CO), (H₂) yanmanın son aşamalarında meydana gelen stabil ürünlerdir. Özellikle karışım oranına bağlıdır.

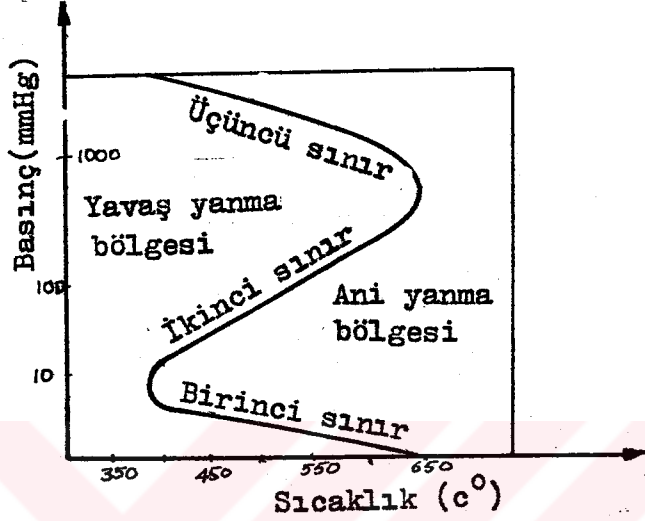
1.1. YANMA TEORİSİ

Hidrojen ve oksijen moleküllerinden ibaret bir karışımın adyabatik bir oda içerisinde olduğunu kabul edelim. Eğer bu karışımın gerek basıncı ve gerekse sıcaklığı arttıkça reaksiyon katsayısı da artacaktır. Basıncın artması karışım içindeki moleküllerin sayısının yükselmesine ve bunun sonucu çarpışma frekansının artmasına, yine aynı şekilde sıcaklığın yükselmesi yüksek enerjili moleküllerin sayılarının artmasını meydana getirecektir.

Eğer ekzotermik bir reaksiyon meydana gelirse, enerji açığa çıkacak ve bunun sonucu sıcaklık yükselecektir. Bu yüksek sıcaklıkta reaksiyon hızı büyüyecektir. Bunun sonucu daha fazla enerji açığa çıkmasına yol açacaktır. Neticede, reaksiyon hızı ani bir yanma oluncaya kadar sürekli olarak sıcaklığın artması ile ivmeleneyecektir. Buna ani yanmanın termik teorisi denir. Bu anlatılanları Şekil (1.2)de inceleyelim. İlk sınırın altında reaksiyon hızı oldukça yavaştır. Sabit sıcaklıkta (örneğin 500 °C ta) basıncı birinci sınıra kadar artıralım. Bu taktirde aniden yanma bölgesine bir geçiş olacaktır. Birinci sınırdan ikinci sınıra kadar reaksiyon patlama şeklinde vuku bulacaktır. Fakat birdenbire hızı yavaş yanma bölgesine düşecektir.

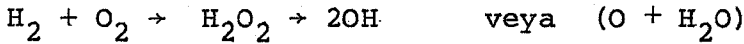
İkinci ve üçüncü sınırlar arasında reaksiyon hızı basınçla artar, daha sonra belirli bir sınırdan yanma, patlama şeklinde meydana gelir.

Örnek olarak hidrojen ve oksijen reaksiyonunu incelersek bu moleküller gerek yüksek sıcaklıkta gaz ortamında ve gerekse yüzey reaksiyonunda birbirleri ile çarpışıp hidrojen peroksiti meydana getirirler.

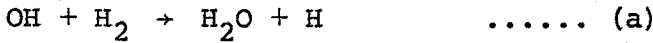


Şekil 1.2: (H_2-O_2) nin küresel bir deney yanma odasındaki ani yanma sınırlarının sıcaklık ve basınca göre değişimi (Obert, F.E. Ref. 2, Sayfa 126).

Peroksitler daha sonra radikallere ayrılırlar.



Radikallerin ortamda oluşması bir aktif ortamı yaratıp birçok reaksiyonlardan sonra H_2O formasyonunu meydana getirir.



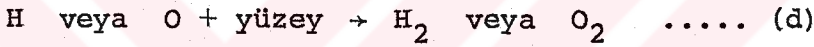
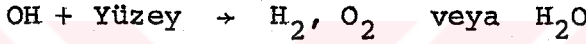
b- reaksiyon denkleminde meydana gelen (OH) radikali a- denklemindeki reaksiyon için uygun bir atomdur. Bunun sonuncu H_2O molekülü ürer. Eğer reaksiyona giren bir radikal proses esnasında radikal üretiyorsa buna Zincir reaksiyonu denir. Bu radikallerde zincir taşıyıcıları diye adlandırılırlar.

Yanmadaki reaksiyon hızı başlangıçta bulunan bu zincir taşıyıcıların sayısı ve zincirin uzunluğu ile kontrol edilebilir. Denklem b'de meydana gelen oksijen (O), hidrojenle (H₂) reaksiyona girer:



meydana getirir. Zincir taşıyıcılarının çoğalmasından dolayı (b) ve (c) denkleminin dallanan zincir reaksiyonu denir.

Bu dallanan zincir reaksiyonundan ötürü reaksiyon hızı aşırı bir derecede yükselebilir. Diğer taraftan zincir taşıyıcılar tahrip edilebilirler.



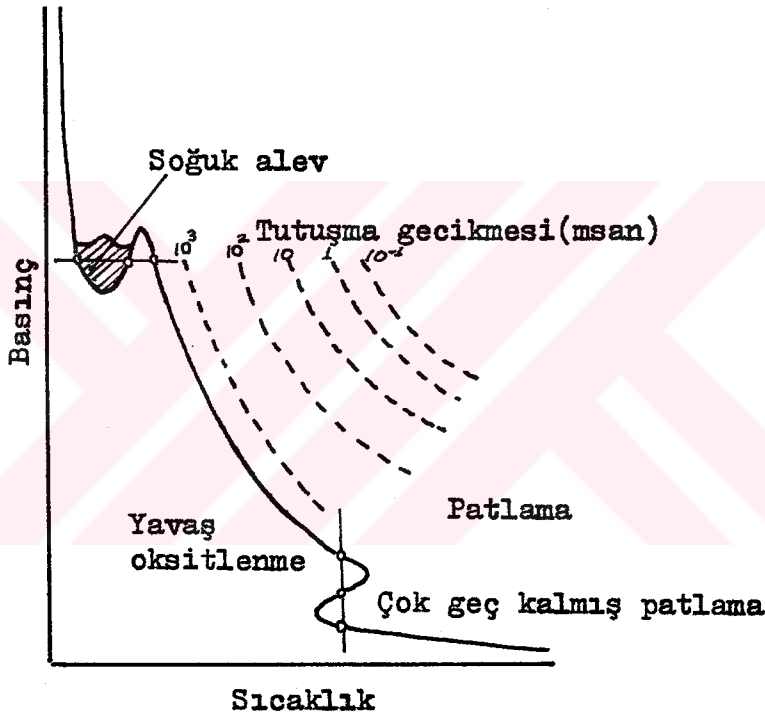
Yukarıdaki denklemler zincirin kırılmasına bir örnektir. Zincirler diğer başka metotlarla da kırılabilirler. Örneğin; radikallerin soy gazlarla (Azot N₂ ile) çarpışması suretiyle. Böylece gaz ortamında zincirin kırılması için yüzeyin mutlaka bulunması gerekmez.

1.2. HİDROKARBONLARIN YANMASI

Hidrokarbonlardaki yanma durumu genel olarak çok karmaşıktır.

Eğer bir yakıt + Oksitleyici karışımı mutlak sıcaklıkta tutulursa reaksiyon hızı oldukça yavaştır. Buna karışımın metastabil hali denir. Eğer karışımın sıcaklığı artırılacak olursa önce yavaş oksitlenme ve sonucunda ekzotermik reaksiyona dönüşür. Reaksiyon esnasında açığa çıkan ısı çeperlere giden ısıdan daha fazla olduğundan sıcaklık da kendiliğinden artacaktır. Karışım sıcaklığı belirli bir değerin üzerine çıkınca re-

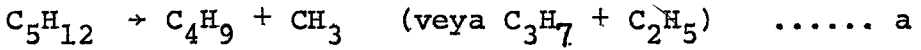
aksiyon aniden yükselecek, bunun sonucu ani bir yanma meydana gelecektir. Buna kendiliğinden ateşlenme ve bu sıcaklığa da "Kendi kendine tutuşma sıcaklığı" denir. Şekil (1.3)'de hidrokarbon + hava karışımının yanma bölgeleri gösterilmiştir. Bunlar; yavaş oksitlenme, soğuk alev, kendi kendine tutuşma ve ani yanma bölgeleri olup hepsi de basınç ve sıcaklığın fonksiyonudur. Kendi kendine tutuşma düşük sıcaklıklarda ve yüksek basınçta meydana gelmektedir. Tutuşma gecikmesi de sıcaklık arttıkça azalmaktadır.



Şekil 1.3: Hidrokarbon + hava karışımlı bir ortamda oksitlenme olayının basınç ve sıcaklığa göre değişimi (Chiger, N. Ref. 1)

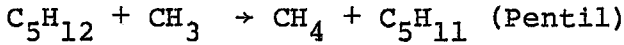
1.2.1. Yüksek Sıcaklıklarda Hidrokarbonların Oksitlenmesi

a) Yüksek sıcaklıklarda, ön karışımli bir alevi ince-lersek; önce bu hidrokarbon yüksek sıcaklıkta ayrışıp bir alkil radikali meydana getirir. Örneğin n-pentana (C_5H_{12}) ele alalım.

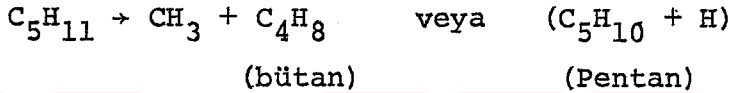


normal pentandan ayrılan hidrojen metil radikalini meydana getirir.

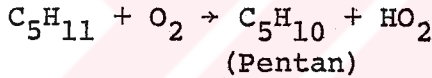
b) Radikallerin reaksiyona girişi: Radikallerin reaksiyona girişi ya ayrışma veya oksitlenme şeklinde meydana gelir.



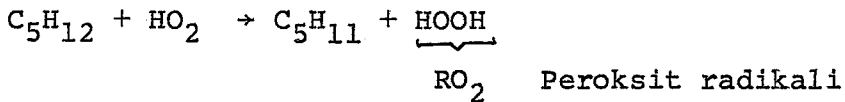
Bunun sonucu metan ve pentil radikalini meydana getirir. Pentil radikali tekrar ayrışır, bütan veya pentana dönüşür.



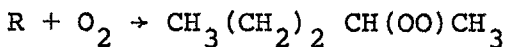
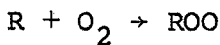
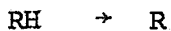
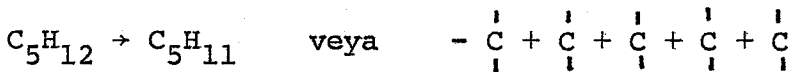
Pentane parçalanıp pentil radikalini ve daha sonra da bir HO_2 radikalini meydana getirir.



HO_2 radikali tekrar pentan molekülü ile birleşip hidrojen peroksiti meydana getirir.

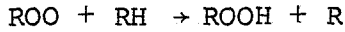


Buraya kadar geçen olay şöyle özetlenebilir.

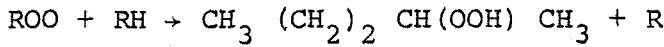


c) (RO₂) Radikallerin Reaksiyonu

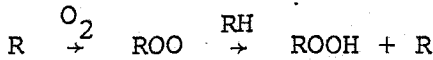
(RO₂) radikalleri reaksiyonda ayrışırklar veya ana yakıt molekülünün hidrojenini çıkartıp peroksite dönüştürürler.



bunu ele aldığımız yakıt için uygularsak



tüm işleme radikal-peroksit zinciri denir. Genel olarak

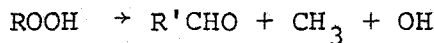


ile ifade edilir.

d) Peroksitlerin Reaksiyonu:

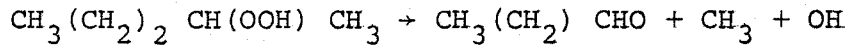
Peroksitlerin geniş reaksiyon sahası vardır. Bunlar ya izomerleşir veya ayrışır veyahutta oksijenle reaksiyona girerler.

Eğer peroksit 0 - 0 bağı ve bitişğinde bulunan C - C bağı kırarsa

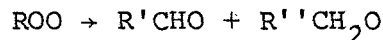


formuna girer.

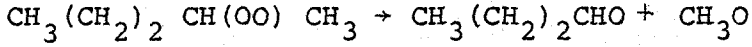
Pentan için uygulanırsa



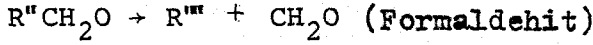
Bölgede aldehit ve iki radikal meydana gelir (Zincir dallanması). Bu reaksiyonun alternatifi de ROO radikali zayıf 0-0 bağlarına dekompoze olarak peroksite ve dallanmayı önlemiş olurlar.



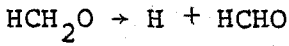
Bu ifadeyi ele aldığımız örnek için uygularsak



$\text{R}''\text{CH}_2\text{O}$ radikali dekompoze olarak formaldehiti açığa çıkartır.

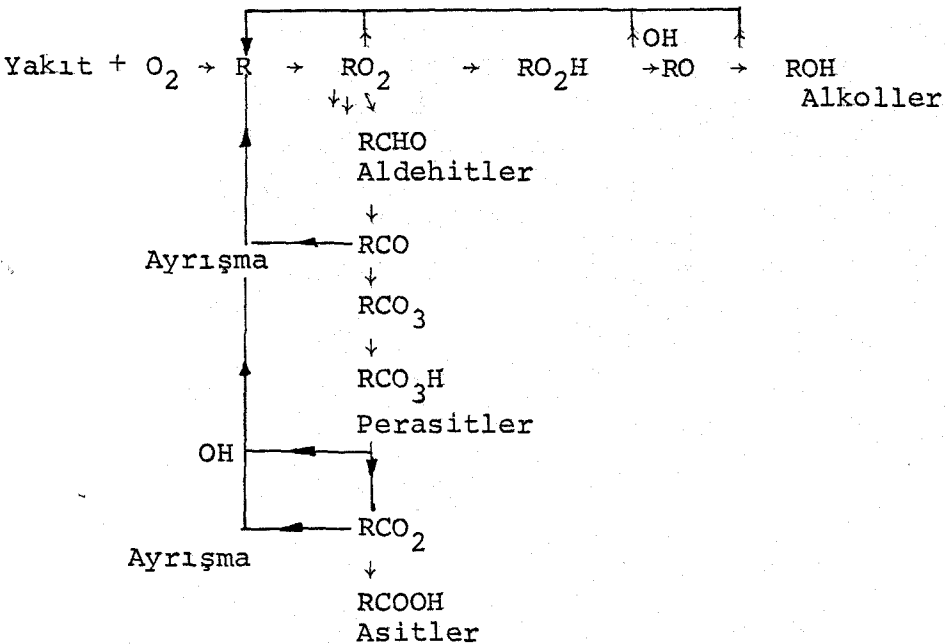
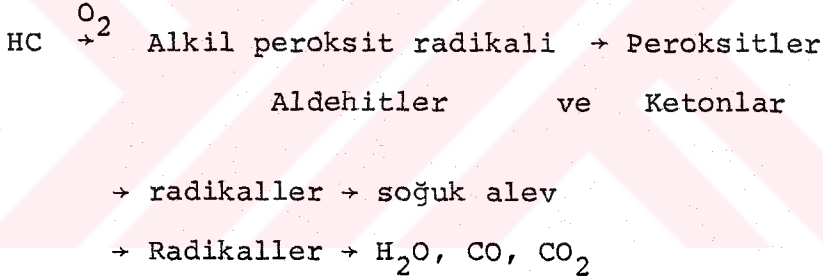


Yine aynı şekilde bu ifade örnek için uygulanırsa



elde edilir.

Hidrokarbonların alev içerisinde reaksiyonunu parafin tipi bir yakıtı örnek göstererek özetlersek aşağıdaki şemayı takip eder.



1.3. REAKSİYON HIZI

Yanma olayları reaksiyonun ekzotermik olmasından meydana gelmektedir. Yanmanın karakteristiği, ilgili reaksiyonların ayrıntılarına, reaksiyon mekanizmasına ve hızlarına bağlıdır. Yapılan araştırmalarda elde edilen temel bulgulara göre alevin ilerleme hızı, yanmaya katılan elemanların reaksiyon hızına bağlıdır.



a: Yakıt

b: Oksijen

c ve d: Yanma ürünlerini belirtsin.

x, y, z, γ stokiyometrik katsayılarıdır.

İleri reaksiyon için reaksiyon hızı r_f

$$r_f = - \frac{1}{x} \frac{dc_a}{dt} = K_f C_a^x C_b^y \quad (1.1)$$

Benzer şekilde geri reaksiyon için reaksiyon hızı

$$r_r = - \frac{1}{z} \frac{dc_c}{dt} = K_r C_c^z C_d^y \quad (1.2)$$

Kimyasal dengede c ve d nin formasyon hızı a, b nin formasyon hızı ile dengelenir. Buradan

$$r_f = K_f C_a^x C_b^y = r_r = K_r C_c^z C_d^y \quad (1.3)$$

yazılır.

K_f , K_r 'e spesifik reaksiyon hız katsayıları denir.

$$\frac{K_f}{K_r} = \frac{C_c^z C_d^y}{C_a^x C_b^y} \quad (1.4)$$

Elemanların konsantrasyonunu kısmi basınç cinsinden ifade edersek:

$C_i = P_i$ denklem (1.4) de yerine yazılırsa

$$K_p = \frac{P_c^z P_d^y}{P_a^x P_b^y} = \frac{K_f}{K_r} \quad (1.5)$$

elde edilir.

İdeal gaz denklemlerinden

$$C_i = \frac{n_i}{v} = \frac{P_i}{R_o T} \quad (1.6)$$

n_i : molekül sayısı

V : Hacim

R_o : Universal gaz sabiti

$$r_f = K_f P_a^x P_b^y = K'_f \left(\frac{P_a}{R_o T} \right)^x \left(\frac{P_b}{R_o T} \right)^y \quad (1.7)$$

$$K'_f = K_f (R_o T)^{x+y} \quad (1.8)$$

Özgül hız katsayısı (K) için temel teori biraz geliştirilirse

$$L_n K_p = - \frac{\Delta G^o}{R_o T} \quad \text{yazılır.} \quad (1.9)$$

denklem (1.5) in logaritması alınarak

$$\ln K_f - \ln K_r = \frac{G_f^o - G_r^o}{R_o T} \quad (1.10)$$

Herhangi bir durumda reaktanların aktif bir enerji seviyesine yükseldiğini düşünelim.

$$\ln K_f - \ln K_r = \frac{-(G^* - G^o)_f}{R_o T} - \frac{-(G^* - G^o)_r}{R_o T} \quad (1.11)$$

yazılır. Bu denklemlerde

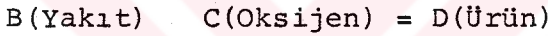
ΔG^0 : Standart Gibbs serbest enerjisi değişimi
(Kcal-mol⁻¹)

G_f^0 : İleri reaksiyondaki standart Gibbs serbest enerjisi

G_r^0 : Geri reaksiyondaki standart Gibbs serbest enerjisi

$$(1.11) \text{ denklemi } K = e^{-\Delta G/R_0T} = e^{-\Delta E^0/R_0T} \quad (1.12)$$

şeklinde "Arrhenius Denklemi" olarak yazılır. (1.12) denklemi bazı literatürlerde $e^{-E/RT}$ şeklinde gösterilmektedir. Bu denklemi yakıt/oksijen alevi için yazarsak



$$\frac{-d(\text{yakıt})}{dt} = A(\text{yakıt})^B (\text{Oksijen})^C e^{-E/RT}$$

$$K = A e^{-E/RT}$$

Yukarıdaki denklemde A, B, C ve E parametreleri ancak deneysel olarak bulunabilir.

Yanma açısından reaksiyonların büyük bir kısmı 10^{-6} ile 10^{-3} saniye arasında tamamlanmaktadır. Hız sabiti $e^{-E/RT}$ sıcaklığın bir fonksiyonudur. Denklemde E aktivasyon enerjisi, A frekans faktörüdür.

1.4. PROBLEMİN ÖNEMİ

Alev içerisinde formaldehit oksitlenmesi ve hidrojen ayrışması yanmanın özelliğine (hızına, sıcaklığına ve alev yüzü üzerinde açığa çıkan ısı enerjisi üzerinde) önemli ölçüde etki eder. Formaldehit, metan ve diğer hidrokarbonların yanmasından meydana gelen bir ara ürün olmakla beraber çok değişik oksitlenme modelleri vardır. Bugüne kadar yapılan çalışmaların

birçoğunda hidrokarbonların oksidasyonunda meydana gelen ara ürünlerin formasyon şekli ve oksidasyon mekanizması tam ve kesin olarak belirtilmemiştir. Bu çalışmalar daha ziyade sınırlı sayıda ölçmelerle yanma olayı ve yanmaya giren ürünlerin konsantrasyonunun zamana göre değişimi gibi konular incelenmiştir. Bu nedenle çok basamaklı bir yanma reaksiyonunun modeli tam olarak ifade edilememiş ve alınan sonuçlar ile hesaplanan reaksiyon katsayısı da kesin olarak belirtilememiştir.

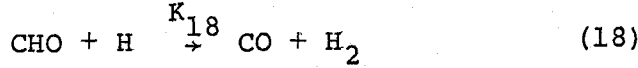
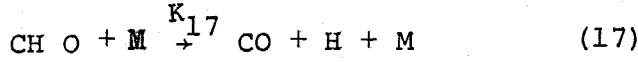
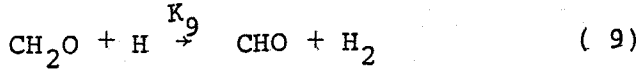
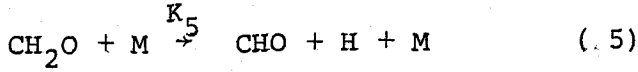
Yüksek sıcaklıklardaki yanmada alev içerisinde meydana gelebilecek ara ürünlerin oksidasyonu ve dekompozisyonundaki gaz kinetiği ve ortam şartları şok tüpü içerisinde, içten yanmalı motorlardaki aleve benzer koşullar sağlanarak incelenmiştir. Şok tüpünde ısı kayıpları ve yüzey reaksiyonu söz konusu olmadığından araştırmalarımda bu yöntem seçilmiştir.

Bu çalışmada spektroskopik ölçme tekniği kullanılarak formaldehitin oksidasyonu ve dekompozisyonu $1200 \pm 2000^{\circ}\text{C}$ sıcaklıkta incelenerek, gerek oksidasyonda ve gerekse dekompozisyonda formaldehit konsantrasyonunun zamana göre değişimi, reaksiyon katsayısı ve aktivite enerjiyi sıcaklığa bağlı olarak tayin edilecektir. CH_2O nun oksidasyonunda gerekli oksijen N_2O tarafından sağlandığından N_2O oksitleyici olarak kullanılacaktır. ($\text{N}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$, $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$).

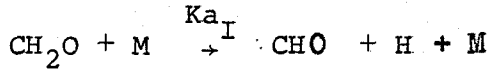
Reaksiyon katsayısı, CH_2O nun absorpsiyon ve emisyon verileri ile N_2O , H_2O , CO_2 ve CO nun kırmızı ötesi emisyon verilerinden hesaplanacaktır.

1.5. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Formaldehitin alev içerisinde hidrojen ayrışması konusunda en erken çalışmalar Gay et. al. (6) tarafından başlar. Burada sıcaklık etkisi ile CH_2O nun dekompozisyonunun başlangıç aşamaları incelenip ve Rice-Herzfeld denklemini takip ettiği önerilmiştir.



Burada sözü edilen K reaksiyon katsayısı Tablo 1'de her denklem için verilen numaradan bulunabilir. H ve CH₂O nun değişmediği durum için:



$$-\frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = \text{K}_{a_I} (\text{CH}_2\text{O}) \text{M}$$

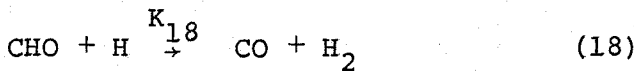
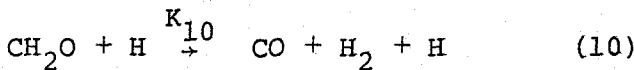
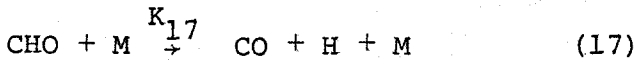
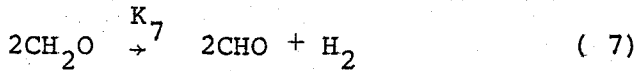
Yukarıdaki denklemde K_{a_I} reaksiyon katsayısı olup

$$\text{K}_{a_I} = \text{K}_5 [1 + (\text{K}_9 \text{K}_{17}/\text{K}_5 \text{K}_{18})^{1/2}] \cong (\text{K}_5 \text{K}_9 \text{K}_{17}/\text{K}_{18})^{1/2}$$

ile ifade edilir.

K_{a_I} için gerekli aktif enerji 50 Kcal/mole olması gerekirken kendi hesaplamalarında 28 Kcal/mol olarak bulmuşlardır.

Öne sürülen diğer ikinci bir mekanizma da:



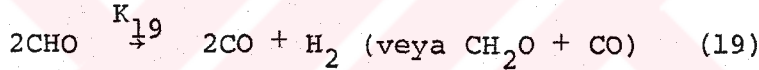
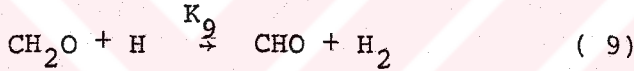
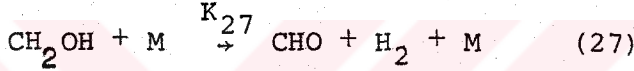
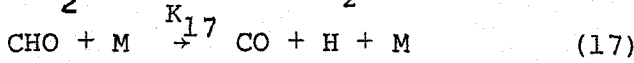
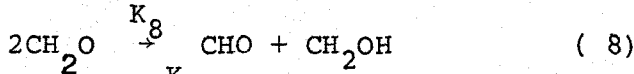
Bu reaksiyonda radikallerin değişmediğini gözönüne alarak

$$K_{a_{II}} = K_{17} K_{10} / K_{18} \quad \text{olarak bulunmuştur.}$$

$K_{a_{II}}$ için aktif enerji birinci mekanizmadaki değerin aynısıdır.

Öne sürülen diğer bir üçüncü mekanizmada da

CH_3O veya CH_2OH konsantrasyonlarının incelenmesini esas alarak



H, CH_2OH ve CHO konsantrasyonlarının durgun halde olduğunu ve (17) nolu reaksiyonun (18) nolu reaksiyondan daha hızlı olduğunu gözönünde alarak

$$K_{a_{III}} = K_{17} (K_8/K_{19})^{1/2} \quad \text{elde edilmiştir.}$$

Bu reaksiyon katsayısı için bulunan aktif enerji 48 Kcal/mole olup önceden kabul edilen 28 Kcal/mole değerinden büyüktür. Gay et. al (6)'ın önerilerinden bir diğeri de II. mekanizmada (7). reaksiyon, III. mekanizmadaki (8), (27) denklemlerinin yerine geçebileceğini ve ikinci mekanizmadaki hesaplamaların (CH_3O) ya göre de yapılabilineceğini belirtmiştir. Bununla beraber II. ve III. nolu reaksiyon arasında herhangi bir elemanter reaksiyon için reaksiyon katsayısı belirtilememiştir.

(CH₂O) nın sıcaklık altındaki decompozisyonu hakkında bir diğer çalışmayı da Schecker and Jost (7) I nolu mekanizmayı kabul ederek yapmıştır. K₅, K₁₇ için

$$K_5 = 5 \times 10^{16} \times e^{(-72000/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mol-san})$$

$$K_{17} = 1.6 \times 10^{14} \times e^{(-14700/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mol-san})$$

$$(R = 2 \text{ cal/mole } ^\circ\text{K} \text{ alınmıştır})$$

olarak elde etmişlerdir.

Schecker ve Jost (7) (CHO) radikalinin değişmediğini dikkate alarak (CH₂O) konsantrasyonu için zamana bağlı ampirik bir formül çıkartmışlardır. Bu formül aşağıda gösterildiği gibidir.

$$(\text{CH}_2\text{O}) = \frac{4(\text{CH}_2\text{O})_0 e^{(-t/\tau)}}{\{[\tau K_1 (M) - 1] e^{(-t/\tau)} - [\tau K_1 (M) + 1]\}^2}$$
$$\tau K_1 = \left[4 \frac{K_5}{K_9} \frac{(\text{CH}_2\text{O})_0}{M} + 1 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

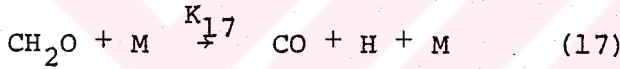
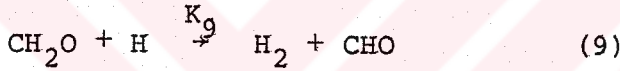
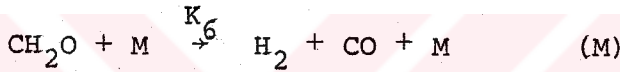
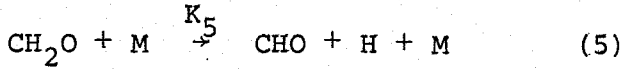
Buna benzer diğer formül de Just (8) tarafından bulunmuştur. Bu çalışma hakkındaki görüş ileride belirtilmiştir.

Deneyssel olarak bulunan (CH₂O) konsantrasyonu ile Schecker ve Jost tarafından ileri sürülen (CH₂O) konsantrasyonunda belirtilen K₅ ve K₁₇ yukarıda verilmiştir. Alev içerisinde (CH₂O) nun dekompozisyonu hakkında üçüncü bir araştırmada Dean et. al. (9) tarafından I nolu reaksiyon mekanizması kabul edilerek yapılmıştır. Nümerik integrasyonla hesaplanan reaksiyon katsayısı

$$K_5 = 3.71 \times 10^{17} e^{(-81.000/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole-san.}) \text{ dir.}$$

Bu deneylerde K_9 , K_{17} ve K_{18} değerleri aşağıda sırasıyla Klemm (10), Schecker ve Jost (7) ve Bowman (11) tarafından kabul edilen değerler kullanıldığında tutarlı sonuçlar vermektedir.

Çok küçük (CH_2O) konsantrasyonlarında (~ 50 ppm), (CH_2O) nun dekompozisyonu hakkında yapılan değişik bir çalışma Just (12) tarafından rezonans absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır. (H) atom konsantrasyonu ölçülerek yapılan bu çalışmada aşağıdaki dekompozisyon mekanizması önerilmiştir.



Burada (CH_2O); (H) ve (CHO) radikallerine veya (H_2) ve (CO) gibi kararlı moleküllere ayrılır.

Just (12) bu mekanizmanın, Roth ve Damm (13)ın (C_2H_4) dekompozisyon çalışmalarına benzer olduğunu ayrıca belirtmektedir.

(CHO) radikalinin sabit halde ve (H) atomunun değişken olduğunu kabul ederek

$$\frac{(\text{H})}{(\text{CH}_2\text{O})_0} = \frac{4 K_5}{K_5 + K_6} \frac{1 - e^{(-abt)}}{(a+1) + (a-1) e^{(-abt)}}$$

ve

$$\frac{(\text{CH}_2\text{O})}{(\text{CH}_2\text{O})_0} = \frac{4 a^2 e^{(-abt)}}{[(a+1) + (a-1) e^{(-abt)}]^2}$$

şeklinde çıkartmıştır.

burada
$$a = \left[1 + \frac{4K_5 K_9}{(K_5 + K_6)} \cdot \frac{(CH_2O)_0}{(M)} \right]^{1/2}$$

$$b = (K_5 + K_6) (M)$$

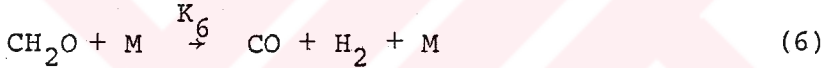
bu çalışmaların sonucunda K denge katsayısı

$$K_5 = 1.9 \times 10^{16} e^{(-80.200/RT)} \quad (cm^3/mole\text{-}san.)$$

$$K_6 = 8 \times 10^{15} e^{(-69.500/RT)} \quad (cm^3/mole\text{-}san.)$$

olarak elde edilmiştir.

Peeter ve Mahnen (14) Metan ve Oksijen alevi reaksiyonu üzerinde yaptığı çalışmalarda (CH_4) in oksidasyon mekanizmasına



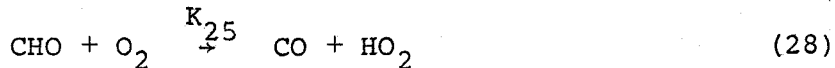
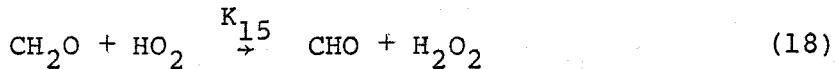
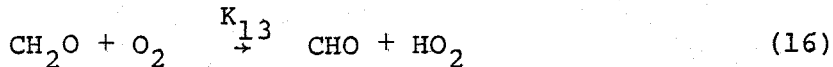
elementer reaksiyonun dahil olduğunu önermektedirler. Bu reaksiyon için bulunan reaksiyon katsayısı

$$K_6 = 2.1 \times 10^{16} e^{(-35.000/RT)} \quad (cm^3/mole\text{-}san.)$$

olarak hesaplanmıştır.

Oksitlenme Mekanizması

Şok tüpünde (CH_2O) nun (O_2) ile ilk oksitlenme araştırmalarını Gay et. al.(6) yapmıştır ve aşağıdaki oksitlenme reaksiyonunu önermektedirler.



Gay et. al. (6) bu reaksiyon aşamalarında geçen K katsayılarını hesaplamıştır fakat komple bir oksitlenme mekanizması öne sürmemektedir. (CH₂O) nun (N₂O) veya (O₂) ile oksitlenmesi üzerinde ikinci bir çalışmayı Dean et. al. (15) yapmıştır ve buna ait komple reaksiyon mekanizması Tablo 1.1'de verilmiştir. Bulunan K değerinin, sayısal integrasyonu aşağıda verilmiştir.

$$K_5 = 3.31 \times 10^{16} e^{(-81.000/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole-san.})$$

$$K_9 = 3.31 \times 10^{14} e^{(-10.000/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole-san.})$$

$$K_4 = 9.12 \times 10^{14} e^{(-22.000/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole-san.})$$

Tablo 1.1: Dean et. al. (15) tarafından verilen formaldehit oksidasyon mekanizması

Ek sıra numarası	Reaksiyon	Denge katsayıları		
		A	n	E
5	CH ₂ O + M = CHO + H + M	3.31 x 10 ¹⁶	0	81.0
9	CH ₂ O + H = CHO + H ₂	3.31 x 10 ¹⁴	0	10.5
12	CH ₂ O + OH = CHO + H ₂ O	7.58 x 10 ¹²	0	0.167
11	CH ₂ O + O = CHO + OH	1.82 x 10 ¹³	0	3.08
17	CHO + M = H + CO + M	1.55 x 10 ¹⁴	0	14.7
18	CHO + H = H ₂ + CO	1.99 x 10 ¹⁴	0	0
23	CHO + OH = H ₂ O + CO	1.02 x 10 ¹⁴	0	0
22	CHO + O = OH + CO	1.02 x 10 ¹⁴	0	0
34	H + O ₂ = OH + O	1.23 x 10 ¹⁷	-0.91	16.6
32	O + H ₂ = OH + H	2.14 x 10 ¹⁴	0	13.7
37	O + H ₂ O = OH + OH	6.60 x 10 ¹³	0	18.3
45	O + CO + M = CO ₂ + M	5.75 x 10 ¹³	0	0
33	OH + H ₂ = H ₂ O + H	2.19 x 10 ¹³	0	5.14
48	OH + CO = CO ₂ + H	3.98 x 10 ¹²	0	7.98
47	CO + O ₂ = CO ₂ + O	3.47 x 10 ¹²	0	49.9
1	N ₂ O + M = N ₂ + O + M	3.71 x 10 ¹⁴	0	55.0
2	N ₂ O + O = NO + NO	4.07 x 10 ¹³	0	24.5
3	N ₂ O + O = N ₂ + O ₂	4.43 x 10 ¹³	0	24.5
4	N ₂ O + H = OH + N ₂	9.12 x 10 ¹⁴	0	22.0

$$K = A \cdot T^n e^{(-E/RT)} \quad \text{cm}^3/\text{mole. san.}$$

BÖLÜM 2

SPEKTROSKOPİ ÖLÇME TEKNİĞİ VE TEORİSİ

2.1. IŞIĞIN EMİSYONU VE ABSORBSİYONU

Işığın emisyonu ve absorbsiyonu esas itibarıyla atomların bir enerji seviyesinden diğer bir enerji seviyelerine geçişidir. i ve K iki stasyoner enerji seviyelerini belirtirse bunlara karşıt olan enerjiler de E_i ve E_K dir. Eğer $E_K > E_i$ ise $i \rightarrow K$ geçişi yani i durumundan K durumuna geçiş ışığın herhangi bir frekansta absorbsiyonunu ve benzer olarak $K \rightarrow i$ geçişi ışığın herhangi bir frekansta emisyonunu belirtir.

$$\nu_{Ki} = \frac{E_K - E_i}{h} \quad (2.1)$$

bu denklemde h Plank sabitini, ν_{Ki} frekansı E_K , E_i de enerji seviyelerini belirtir.

Einstein'in radyasyon quantum teorisine göre i ve K enerji seviyeleri arasında üç tip geçiş vardır.

1- ($K \rightarrow i$) Emisyon geçişi:

Bir atom ve molekülün yüksek bir enerji seviyesinden daha alt bir enerji seviyesine kendiliğinden geçiştir.

2- ($i \rightarrow K$) Absorbsiyon geçişi:

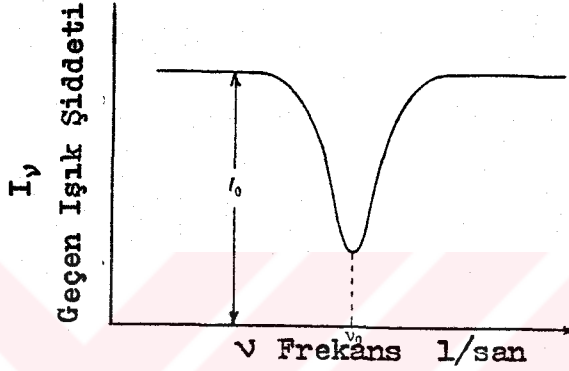
Bir atom ve molekülün alt enerji seviyesinden üst enerji seviyesine ν_{Ki} frekansında dışarıdan yapılan bir radyasyonla meydana gelen geçiştir.

3- Uyarma ile yapılan ($K \rightarrow i$) geçişi:

Bir atom ve molekülün üst enerji seviyesinden daha alt enerji seviyesine ν_{Ki} frekansında dışarıdan yapılan radyasyonla geçiştir.

2.2. ABSORBSİYON ÇİZGİLERİ VE ABSORPSİYON KATSAYISI

Eğer sürekli tayfa malik bir enerji kaynağından yayılan paralel bir ışık, tek atomlu absorbe edici bir gaz ortamından geçirildiği zaman geçirilen bu ışığın I_v şiddeti (radyasyon enerjisi) Şekil 2.1'de görüldüğü gibi frekansa bağlı olarak değişim gösterir. Bu durumda bu gazın ν_0 frekansında absorbsiyon çizgisine malik olduğu söylenir (16).



Şekil 2.1: Işık şiddetinin frekansa göre değişimi (Ref. 16 dan).

Burada ν_0 eğrinin orta noktasındaki frekansı ($1/\text{san}$) olarak belirtir.

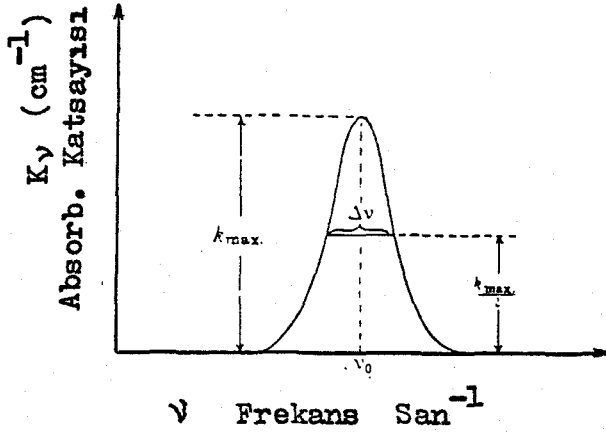
Gazın K_v absorbsiyon katsayısı da

$$I_v = I_0 e^{-(K_v l)} \quad (2.2)$$

denklemleri ile ifade edilir.

Bu denklemde l absorbsiyon ortam kalınlığıdır. Eğer l (cm) cinsinden ifade edilirse K_v de $1/\text{cm}$ olarak ifade edilir. Şekil 2.1 ve denklem (2.2) yardımıyla K_v absorbsiyon katsayısı frekansın bir fonksiyonu olarak da Şekil 2.2'deki gibi ifade edilebilir.

Şekil 2.2'deki eğriden görüldüğü gibi $(\Delta\nu)$, $K_{\max}$ ın yarısındaki eğrinin genişliğidir. Buna spektroskopi biliminde "Absorbsiyon eğrisi profilinin yarı genişliği" denir ve



Şekil 2.2: Absorbsiyon katsayısının frekansa göre değişimi (Ref. 16 dan)

(F.W.H.M.) ile gösterilir. Genel olarak bir gazın absorpsiyon katsayısı (K_v) ν , K_{max} ve $\Delta\nu$ nun fonksiyonudur ve bu değerler de gazın molekül yapısına, molekül hareketlerine, ve o gazın yabancı bir gaz molekülü arasındaki iç hareketlerine bağlıdır.

2.3. GAZLARIN ABSORBSİYON KATSAYISI PROFİLİ

Bir gazın absorpsiyon katsayısı profiline genel olarak üç faktör etki eder. Bu faktörler eğrinin $\Delta\nu$ yarı genişliğinin uzamasına sebep olurlar. Bu faktörler şunlardır.

- 1) Doğal genişleme
- 2) Doppler genişlemesi
- 3) Lorentz genişlemesi

1) Absorbsiyon eğrisinin doğal genişlemesi

Bir gazın absorpsiyon katsayısı eğrisinin doğal genişlemesini incelemek için quantum elektrodinamiğine girmek gerekir. Doğal genişlemenin miktarı gaz atomlarının yörüngelerindeki elektronlar arasındaki enerji seviyelerine bağ-

lıdır. Yörüngeler arasındaki elektron atlayış süresi (τ) ise en üst enerji seviyesine geçişteki genişlik, atomların rezonans geçişlerindeki genişliği ifade eder. Böylece bir rezonans çizgisinin doğal genişliği $\Delta\nu_N = 1/2\pi\tau$ ile ifade edilir. Absorbsiyon eğrisi profilinin doğal genişleme tarafından yayılması aşağıdaki denklem tarafından tariflenir.

$$K_\nu = K_0 \frac{(\Delta\nu_N)^2}{(\Delta\nu_N)^2 + 4(\nu - \nu_0)^2} \quad (2.3)$$

Bu formülde K_0 orta çizgideki absorbsiyon katsayısıdır. Doğal genişleme, Dopler ve Lorentz genişlemeleri yanında ihmal edilir.

2.3.1. Doppler Genişlemesi

Eğer durgun haldeki bir atom veya moleküle bir kaynaktan verilen ışık enerjisinin (gerek absorbsiyon ve gerekse emissiyon halinde) frekansı ν_{UL} olup, sonra bu molekül v_x gibi bir hızla bir doğrultuda hareket ederse bu taktirde ışığın emissiyon ve absorbsiyon frekansı ν Doppler prensibine göre

$$\nu = \nu_{UL} \left(1 - \frac{v_x}{c}\right) \quad \text{yazılır} \quad (17)$$

Gaz içerisindeki atomların hareketi "Maxwell dağılımına" göre alınırsa dn/n oranı kadar molekül v_x ve $v_x + dv_x$ doğrusal hızda hareket ederler.

$$\frac{dn}{n} = \left(\frac{m}{2\pi KT}\right)^{1/2} e^{-\left(\frac{mv_x}{2KT}\right)} dv_x \quad (2.4)$$

Bu denklemde n birim hacimdeki molekül sayısı, m moleküller kütleyi, T sıcaklığı ve K da Boltamoon sabitidir.

$$\frac{dn}{n} = \frac{1}{v_{UL}} \left(\frac{mC^2}{2\pi KT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left[-\frac{mC^2 (v-v_{UL})^2}{2KT v_{UL}^2} \right]} dv \quad (2.5)$$

$[v-v_{UL}]$ ve $[v-v_{UL}] + dv$ frekans aralığındaki ihtimaliyet dn/n e eşittir.

$$K_{(v-v_0)} dv = \left(\frac{mC^2}{2\pi KT v_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left[\frac{-mC^2 (v-v_0)^2}{2KT v_0^2} \right]} dv \quad (2.6)$$

Eğer absorpsiyon katsayısı, $\omega = 1/\lambda$ dalga numarası cinsinden yazarsak,

$$K_{(\omega-\omega_0)} d\omega = S \left(\frac{mC^2}{2\pi KT \omega_0^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{\left[\frac{-mC^2 (\omega-\omega_0)^2}{2KT \omega_0^2} \right]} d\omega \quad (2.7)$$

Eğrinin orta noktasındaki absorpsiyon katsayısı

$$K_0 = S \left(\frac{mC^2}{2\pi KT} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{\omega_0} \quad (\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}) \quad (2.8)$$

olarak yazılır.

$$K_\omega = K_0 e^{-\frac{mC^2}{2KT} \left(\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0} \right)^2}$$

$$\frac{K_\omega}{K_0} = e^{-\frac{mC^2}{2KT} \left(\frac{\omega-\omega_0}{\omega_0} \right)^2} = \frac{1}{2} \quad \text{dir.} \quad (2.9)$$

Her iki tarafın logaritması alınır ve $\omega - \omega_0$ a göre yazılırsa Doppler genişliği elde edilir.

$$\omega - \omega_0 = b_0 = \left(\frac{2KT \ln^2}{mC^2} \right) \cdot \omega_0 \quad (2.10)$$

2.3.2. Lorentz Genişlemesi

Lorentz genişlemesi, absorbe edici bir ortamda bulunan esas gaz atomu ile yabancı gaz atomu veya moleküllerinin birbirleri ile çarpışmasından meydana gelen profil yayılmasıdır. Lorentz yapmış olduğu deneylerle, absorbsiyon ortamındaki yabancı gazların basınçları arttıkça:

- a) Absorbsiyon eğri profili genişler,
- b) Absorbsiyon eğrisinin maksimumu değişir,
- c) Absorbsiyon eğrisi simetrik özelliğini kaybeder,

Bu üç temel özellikler Şekil 2.3'de daha açık olarak görülmektedir.

Lorentz'e göre eğer absorbsiyon ortamındaki bir atom yabancı bir molekülle bir saniyede z adet çarpışma meydana getiriyorsa bunun sonucunda sönmemiş dalga treninde z adet kesinti meydana gelir. Bu şartlar altında bir gazın absorbsiyon katsayısı

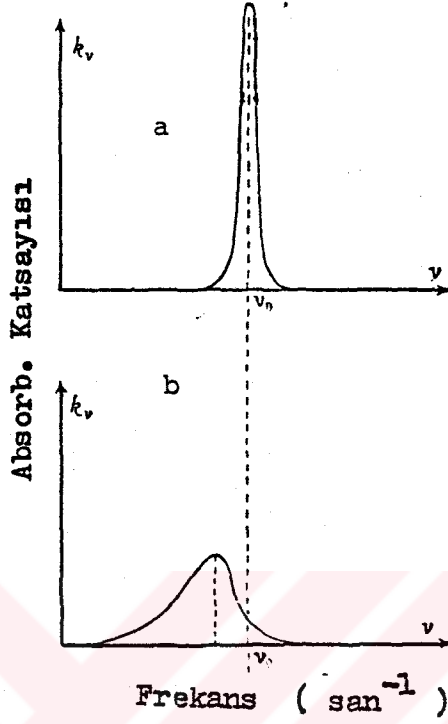
$$K_v = K_{OL} / \left[1 + \left(\frac{2(v-v_0)^2}{\Delta v_L} \right) \right] \quad (2.11)$$

Bu denklemde (Δv_L) Lorentz yarı genişliği denir.

$$\Delta v_L = b_c$$

$$b_c = \Delta v_L = \frac{1}{\pi} = \frac{z_L}{\pi} \quad (\text{Absorbe edici bir atomun bir saniyede genişlemeye sebep olan çarpışma sayısıdır})$$

Denklemdaki K_{OL} eğrinin orta noktasındaki absorbsiyon katsayısıdır.



Şekil 2.3: Lorentz genişlemesi ve absorpsiyon eğrisindeki değişimler (Ref. 16'dan).

- a) Absorpsiyon ortamında yabancı gaz yok
- b) Absorpsiyon ortamında yabancı gaz var

$$K_{OL} = \frac{2e^2}{mc} \cdot \frac{N f}{\Delta\nu_L} \quad (2.12)$$

Lorentz yarı genişliği $\Delta\nu_L$

$$b_c = \Delta\nu_L = 2.602 \cdot 10^{23} \sigma^2 P \sqrt{\frac{2}{\pi RT}} \left(\frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_m} \right) \quad (2.13)$$

Bu denklemde P gazın basıncını, M_a gazın atom ağırlığını, M_m gazın molekül ağırlığını ve $\pi\sigma^2$ de bir atom ve bir molekül arasındaki çarpışma için gerekli kesit alanı ifade eder.

2.3.3. Voigt Denklemi

Bir gazın absorpsiyon katsayısı için, Lorentz, Doppler ve doğal genişleme etkilerinin hepsini içeren denklem Voigt (17) tarafından verilmiştir. Buna göre "Lorentz" ve "Doppler" genişlemeleri her ikisi birlikte inceleneceği gibi aynı şekilde doğal genişleme ve "Doppler" genişlemesi de birlikte incelenebilir. Buna göre "Voigt Denklemi"

$$K_{|\xi|} = K' \left(\frac{a}{\pi} \right) \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (\xi - y)^2} dy$$

ile verilir. Bu denklemde

$$K' = \frac{S}{\omega_0} \left(\frac{mc^2}{2\pi KT} \right)^{1/2} = \frac{S}{b_0} \sqrt{\ln^2 / \pi}$$

$$a = \frac{b_c}{b_D} \sqrt{\ln^2}$$

$$\xi = \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \left(\frac{mc^2}{2KT} \right)^{1/2} = \left(\frac{\Delta \omega}{b_D} \right) \sqrt{\ln^2}$$

$$y = \left(\frac{mc^2}{2KT} \right)^{1/2} \left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)$$

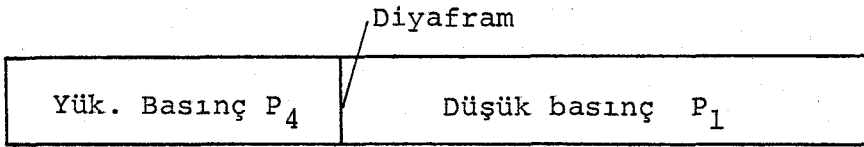
Voigt Denkleminin tam olarak çıkarılışı ref. (16) ve ref. (17) de detaylı olarak verilmiştir.

BÖLÜM 3

ŞOK TÜPÜ VE ŞOK DALGASI

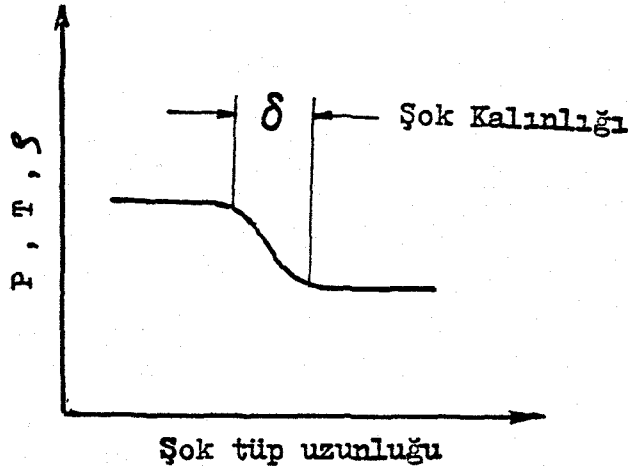
3.1. NORMAL ŞOK TÜPÜ

Normal şok tüpü genel olarak bir diyafram tarafından ayırt edilmiş iki odadan ibaret uzun bir borudur. Şekil 3.1' de görüldüğü gibi odalardan biri yüksek basınçta (P_4) gazı (bu gaz piston görevini yapar) diğerinde deney gazı (P_1) doldurulur. $P_4 > P_1$ dir. Genel olarak bu iki gazın sıcaklık ve kimyasal durumları farklıdır. Ara yere yerleştirilen diyafram malzemesi özel olarak gerginleştirilmiş olup ani yırtılma özelliğine sahiptir. Diyafram üzerine dışarıdan iğne ile yapılan bir delme işleminde tüm diyaframın yırtılması için geçen süre takriben 100 mikro saniyedir. Diyafram patlatıldığı anda tüpün düşük basınçlı tarafında gaz içerisinde normal bir şok dalgası aynı şekilde; yüksek basınçlı gaz içerisinde de genleşen bir basınç dalgası meydana gelecektir. Bu dalgada tüpün içerisinde sol tarafa doğru ilerleyecektir.



Şekil 3.1: Normal şok tüpü ve diyaframın basit bir görünümü

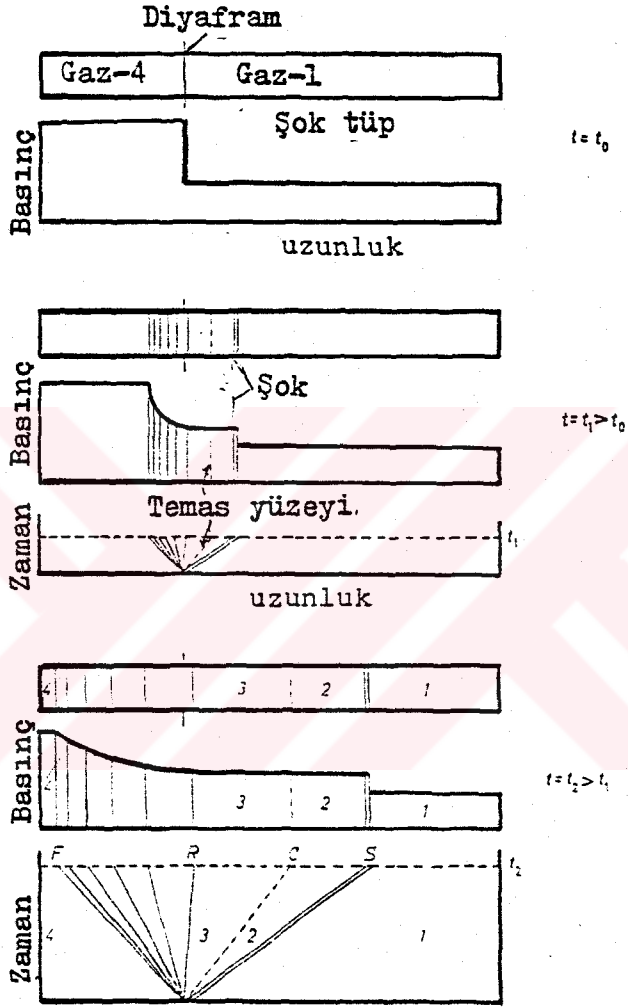
Şok dalgası basınç farkı, yoğunluk ve sıcaklık gradyanları cinsinden ifade edilir. Şok kalınlığı boyunca meydana gelen değişimler az miktarda moleküler çarpışmalara eşdeğer olduğundan şok kalınlığı (δ) çok incedir (18) (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Basınç, Sıcaklık ve Yoğunluğun şok boyunca değişimi, (Ref. 18'den)

Sabit basınçta ısınma ısıları (C_p) sabit ideal gazlar için tek boyutlu şok dalga teorisi özellikle şok tüpündeki başlangıç basınç oranlarına (P_4/P_1) bağlıdır. Tüp içerisinde şokun değişimi uzunluk-zaman ($x-t$) diyagramında yakından incelenir. Şekil 3.3'de görüleceği üzere sükuneteki durumu (1) indisi ile şokun arkasındaki durum büyüklüklerini de 2 indisi ile bununla beraber şok temas yüzeyi ile genişleme dalgası yüzeyi arasında kalan bölgelerdeki durum değişimleri de 3 indisi ile gösterilmektedir. Temas yüzeyi (C) P_1 ve P_4 basıncında her iki gazın birbiri ile karıştığı düzlemdir. Diyafram patlatıldığı anda temas yüzeyi (C), P_1 basıncındaki gaz ortamında ilerler. Temas yüzeyinin her iki tarafındaki gaz hızı birbirine eşittir. Bugüne kadar yapılan araştırmalarda temas yüzeyinin ön ve arkasındaki basınç farkı sıfır alınmıştır. ($P_3 = P_2$) dir. Bu yüzeydeki gazın kompozisyonu; entropi ve sıcaklık yönünden bir süreksizlik vardır. Bunun esas nedeni bu yüzeyde her iki gaz devamlı olarak birbirlerine karışmaktadır.

Normal şok dalgası U_s sabit hızı ile ilerlerken arka kısmında kalan gazın hız, sıcaklık, basıncını sırası ile U_2 , T_2 , P_2 ye yükseltir. Şokun arka tarafındaki akışın üni-



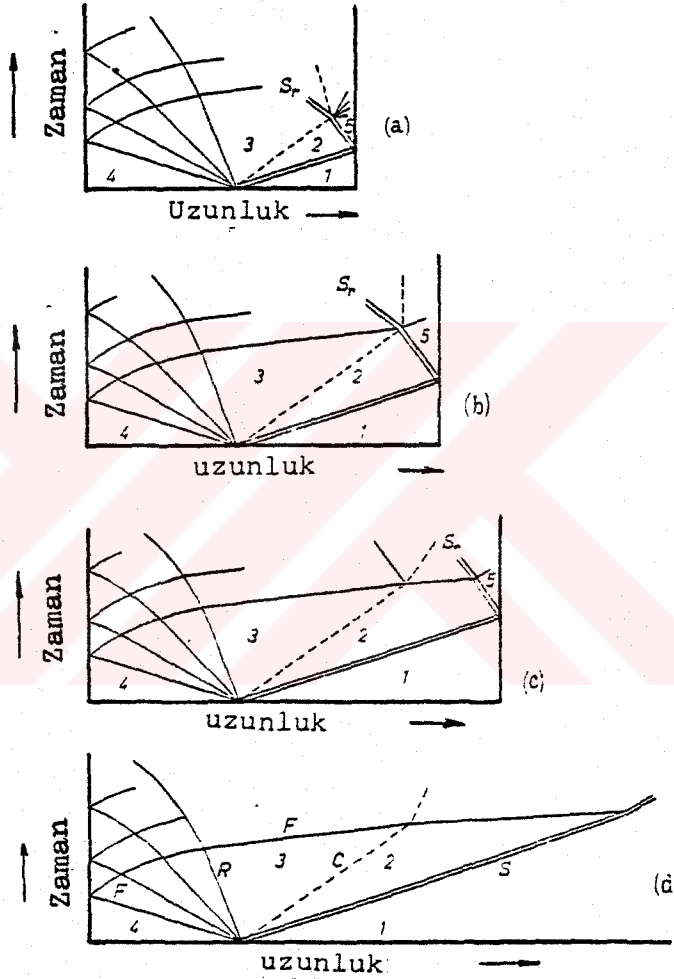
Şekil 3.3: Şok tûpünde basıncın boru uzunluğuna bağılı olarak değışimi (Ref. 18'den)

Genleşen gazın meydana getirdiği dalga ile yansıyan şok dalgasının temas yüzeyinde birbirleri ile karıştığı durum Şekil 3.5 a'da, yansıyan şok ve genleşme dalgasının temas yüzeyine aynı anda vardığı durum da Şekil 3.5 b'de, genleşme dalgasının temas yüzeyine yansıyan şoktan daha önce vardığı durum Şekil 3.5 c'de gösterilmektedir. Şekil 3.5 d'de yansıyan şok temas yüzeyine gelmeden önce genleşme dalgası normal şoku yakalamaktadır. Bu durum normal şok henüz tüpün karşı duvarına çarpmadan evvel meydana gelmektedir. Sonuç olarak genleşme dalgası daima normal şok dalgasını belirli bir anda yakalar. Şok dalgasının arkasındaki gaz partiküllerine göre relatif hızı $U_s - U_2$ olup şokun arkasındaki ses hızından (a_2) küçüktür. Genleşme dalgasının yüzeyi (2) bölgesinde $(U_2 + a_2)$ hızı ile ilerler $(U_2 + a_2) > a_2 > (U_s - U_2)$ dir. Şekil 3.5 d aynı zamanda geri yansıyan genleşme dalgası ile normal şokun çarpıştığı durumu göstermektedir. Böylece şokun arkasındaki P_2 basıncı azalmakla beraber P_2/P_1 oranı da küçülmektedir. P_2/P_1 oranı şok hızını tayin eder. Bu oranın azalması şok hızının düşmesine sebep olur. Şok hızındaki bu azalma Şekil 3.5 d'de $(x-t)$ grafiğinde eğri çizgi ile belirtilmiştir.

3.2. ŞOK TÜPÜNDE SICAKLIK DEĞİŞİMİNİN İNCELENMESİ

Şok tüpünde yapılan araştırmalarda herhangi bir gaz kütlesinde basınç ve sıcaklığın zamana göre değişimi büyük önem taşır. Bu değişimleri en uygun olarak $(x-t)$ diyagramında partikül aralığı ile ifade edilir. Şekil 3.6'da partikül aralıkları noktalı çizgi ile belirtilmiştir. Uniform bölgede $U_1 = 0$, $U_4 = 0$, $U_5 = 0$, $U_2 = U_3 = a$ da "Mach sayısının" fonksiyonudur.

Uniform olmayan bir bölgedeki partikül hızlarının belirtilmesi karakteristik metot ile yapılır. Başlangıçta x' , y ve z gibi üç partikülün şok tüpünde değişik bölgelerde bulunduğunu kabul edelim. Genleşme dalgası yüksek basınç



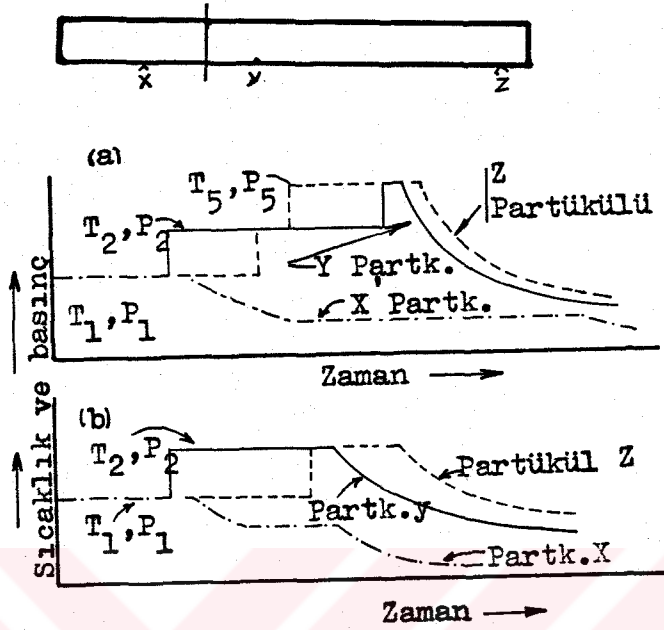
Şekil 3.5: Şok tüpünde alçak basınç bölümü uzunluğunun gaz akışı üzerine etkisinin (x-t) diyagramında gösterilmesi (Ref. 18'den)

S: Şok yüzü, c: temas yüzeyi, R-F alanı: genişleme dalgası, S_r : Yansıyan şok

bölgesinden geçinceye kadar x' partikülü bu bölgede hareketsizdir. Bu dalga bu bölgeden geçtiği anda bu x' partikülünü sağ tarafa doğru ivmelendirecek ve bu ivmelenme anında da partikül soğuyacaktır. Daha sonra x' partikülü $U_3 = U_2$ üniform hızında genleşme dalgasının arkasında bir baştan diğer başa geçecektir. Bu bölgedeki ses hızı a_3 olup $a_3 < a_4$ dır.

(y) partikülü tüpün düşük basınç tarafında bulunup başlangıçta diyaframa yakındır. Diyaframın yırtılmasından çok kısa bir süre sonra şok dalgası bu y partikülünden geçecek ve aniden bu partikülü sağ tarafa doğru ivmelendirecektir. Bunun sonucu $U_2 = U_3$ hızına, sıcaklık T_2 ye ($T_2 > T_1$) ses hızı da a_2 ye yükselecektir. ($a_2 > a_1$). Netice olarak y partikülü devamlı olarak aynı durumda kalacak fakat bu durum şok tüpün karşı duvarına çarpıp yansımından kısa bir süreye kadar devam edecektir. Yansıyan şok y partikülünü geçince $U_5 = 0$ sıfır hızına ve T_5 sıcaklığına ($T_5 > T_2 > T_1$) ses hızı a_5 e ($a_5 > a_2 > a_1$) yükselecektir.

Z partikülü de başlangıçta tüpün uç tarafında bulunmaktadır. Şok bu partikülün bulunduğu bölgeden geçmez ancak y partikülünün başlangıç durumundan geçtikten biraz sonra geçer. z partikülü yansıyan şok geçmeden önce 2 nolu kararlı bölgede bulunmaktadır. Bu bölgede $U = U_2$ ve $a = a_2$ dir. Yansıyan şok geçtikten sonra bu partikülün hızını $U_5 \cong 0$ ve o bölgenin ses hızını a_5 e yükseltir. Genişleme dalgası 5 bölgesine geldiği zaman da y partikülünü z partikülünden daha önce soğutur. Genişleme dalgasının soğutma hızı ($-dT/dt$) zamana göre değişimi azalır. Şekil 3.6 a'da x' , y ve z partiküllerinin basınçlarının zamana göre değişimlerini, (b)de ise aynı partiküllerin sıcaklığının zamana göre değişimi görülmektedir.

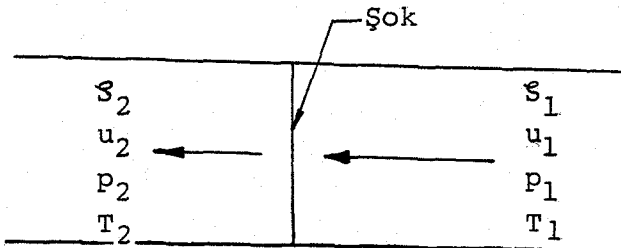


Şekil 3.6: x, y, z partiküllerinin basınç ve sıcaklıklarının zamana göre değişimi (Ref. 18'den)

3.3. IDEAL GAZLAR İÇİN ŞOK DENKLEMLERİNİN ÇIKARTILMASI

İşlemleri kolaylaştırmak amacıyla aşağıdaki kabuller yapılmıştır.

- Şok yüzeyi akım yönüne diktir,
- Seçilen koordinat sisteminde şok dalgası sabit olup akışkan onun içinden geçmektedir,
- Şokun ön ve arkasındaki akışkan mükemmeldir (yani $C_p = St$, $C_v = St$, $P = \rho RT$, $\mu = 0$ dır).



u_1 : gazın şok yüzeyine giriş hızı

u_2 : gazın şok yüzeyinden çıkış hızı

Bu kabul ve tariflerden sonra bir boyutlu genel akım denklemleri şu şekilde yazılır.

$$\text{Süreklilik denklemi} \quad \rho_1 U_1 = \rho_2 U_2 \quad (3.1)$$

$$\text{Momentum denklemi} \quad P_1 + \rho_1 U_1^2 = P_2 + \rho_2 U_2^2 \quad (3.2)$$

$$\text{Enerjinin korunumu} \quad H_1 + \frac{1}{2} U_1^2 = H_2 + \frac{1}{2} U_2^2 \quad (3.3)$$

Şok yüzeyini geçişte akım izotropik değildir. Ancak akım izotropik olmasa da enerji korunur. Çünkü şok tüpünde gaz akışı milisaniye mertebesinde. Bu sürede gazlardaki ısı transferi ihmal edilir (19).

Bu denklemlerdeki H_1 ve H_2 gazın giriş ve çıkıştaki birim kütle entalpisidir.

$$H = E + RT \quad (3.4)$$

E: İç enerji $R = \frac{R'}{M}$ birim kütle için gaz sabiti,

M: Molekül ağırlığı

İdeal gazlarda C_p , C_v sabittir. Dolayısıyla

$$H = C_p T \quad \text{dir} \quad (3.5)$$

$$\gamma = C_p / C_v \quad (3.6)$$

denklem (3.5) γ ile yazılırsa

$$H = \frac{\gamma}{\gamma-1} RT \quad \text{elde edilir.} \quad (3.7)$$

bu entalpi birim kütle için yazılırsa

$$H = \frac{\gamma}{\gamma-1} \frac{P}{\rho} \quad (3.8)$$

(3.8) nolu denklem (3.3) nolu denklemde yerine konulursa

$$\left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) \frac{P_1}{\rho_1} + \frac{1}{2} U_1^2 = \left(\frac{\gamma}{\gamma-1}\right) \frac{P_2}{\rho_2} + \frac{1}{2} U_2^2 \quad (3.9)$$

ve bu denklemde U_1 ve U_2 ler (3.1) ve (3.2) nolu denklemlerden çekilip tekrar (3-9) yerine yazılırsa

$$\frac{\rho_1 P_2 - \rho_2 P_1}{\rho_2 P_2 - \rho_1 P_1} = \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \quad \text{elde edilir.} \quad (3.10)$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{1 - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right) \frac{\rho_1}{\rho_2}}{\frac{\rho_1}{\rho_2} - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)} \quad \text{veya}$$

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{1 - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right) \frac{\rho_1}{\rho_2}}{\frac{\rho_1}{\rho_2} - \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right)} \quad (3.11)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right) \frac{P_2}{P_1} + 1}{\left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right) \frac{P_2}{P_1} + 1} = \frac{\bar{u}_1}{u_2} \quad (3.12)$$

(3.11) ve (3.12) nolu denklemler şok parametrelerinin oranını belirtmektedir. Bu parametreler "Rankine-Hugoniot" denklemi olarak da bilinmektedir.

(3.11) ve (3.12) denklemleri izantropik akımlar için $P_2/P_1 = (\rho_1/\rho_2)^\gamma$ bağıntısından farklı olmasından dolayı gerçek şok akımları izantropik değildir.

(3.1) ve (3.2) denklemlerinin birleşimleri ile

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 + \frac{\rho_1 U_1^2}{P_1} \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2}\right) \quad (3.13)$$

denklemi elde edilir.

Herhangi bir şokun incelenmesinde "Mach Sayısı" kavramının denklemlerde gözönüne alınması gerekir.

$$M_1 = \frac{u_1}{a_1} \quad (3.14)$$

a_1 : Gaz ortamındaki ses hızıdır.

$$a = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma RT}{m}} \quad \text{dir.}$$

$$M_1 = \frac{u_1}{a_1} = \frac{u_1}{\frac{\sqrt{\gamma P_1}}{\sqrt{\rho_1}}} = u_1 \left(\frac{\rho_1}{\gamma P_1} \right)^{\frac{1}{2}}$$

bu ifadeyi denklem (3.13) de kullanırsak

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 + \gamma M_1^2 \left(1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \right) \quad (3.15)$$

elde edilir. (3.12) ve (3.15) denklemlerinin birleştirilmesiyle basınç oranı

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2 \gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{(\gamma + 1)} \quad (3.16)$$

bulunur. Benzer şekilde yoğunluk ve sıcaklık oranı sırasıyla

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1) M_1^2}{(\gamma - 1) M_1^2 + 2} \quad (3.17)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(\gamma M_1^2 - \frac{\gamma - 1}{2}) (\frac{\gamma - 1}{2} M_1^2 + 1)}{(\frac{\gamma + 1}{2})^2 M_1^2} \quad (3.18)$$

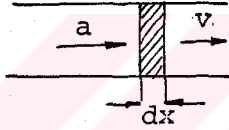
elde edilir.

3.4. ŞOKUN DİYAFRAM BASINÇ ORANINA BAĞLILIĞI

Şok tüpünde şokun kuvvetli ve zayıf olması, tüpteki diyaframın basınç oranına ve gazın fiziksel özelliğine bağlıdır (20).

Şekil (3.7) de şok tüpünde (x-t) diyagramı görülmektedir. Kullanılan notasyonlar daha önce belirtilenlerin aynıdır. Newton'un ikinci kanunu $F = m \cdot dv/dt$, bir boyutlu dx kalınlığındaki akışkan elemana tatbiki ile

$$- dp = \rho \cdot dx \cdot \frac{dv}{(1/a)dx} = \rho \cdot a \cdot dv \quad (3.19)$$



Isentropik gaz kanunundan

$$\frac{dP}{P} = \frac{C_p}{R} \frac{dT}{T} = \frac{2C_p}{R} \frac{da}{a} \quad (3.20)$$

Ses hızı $a^2 = \gamma \frac{P}{\rho}$ ve (3.19), (3.20) nolu denklemlerinin ortak çözümünden

$$\frac{2C_v}{R} da + dv = \frac{2}{\gamma-1} da + dv = 0 \quad (3.21)$$

denklem (3.21) in integrasyonundan

$$\frac{2}{(\gamma-1)} a + v = St \quad \text{elde edilir} \quad (3.22)$$

Buradan

$$\frac{2}{\gamma_4-1} a_4 + v_4 = \frac{2}{\gamma_3-1} a_3 + v_3 \quad (3.23)$$

temas yüzeyinde akımın stasyoner olduğu kabul edilirse $v_3 = v_2$ ve $P_3 = P_2$ olur. Bununla beraber 4 bölgesindeki gaz sükunette olduğu müddetçe $v_4 = 0$ dır. İdeal gazlarda $\gamma_3 = \gamma_4$ dır. Bu bağıntı sonucu (3.23) numaralı denklem

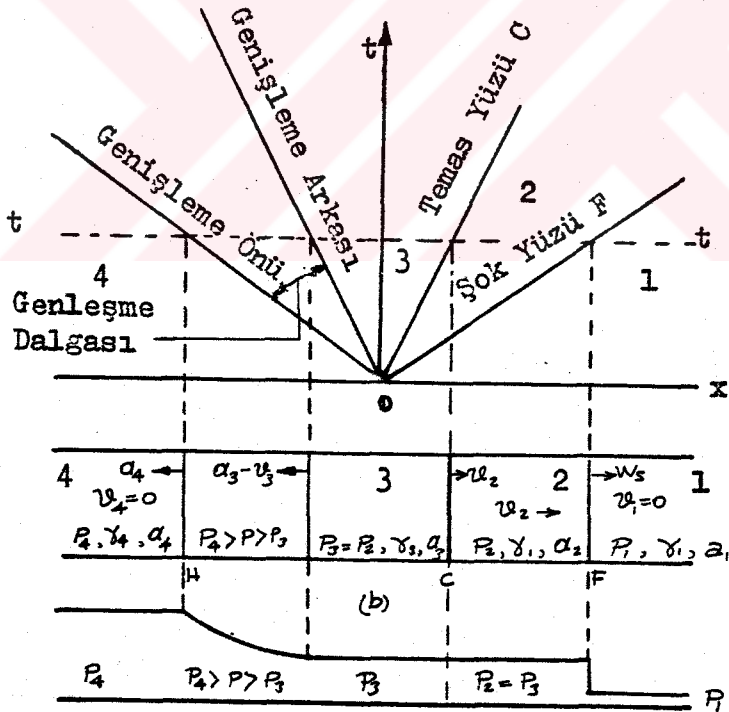
$$\frac{2}{\gamma_4 - 1} a_4 = \frac{2}{\gamma_4 - 1} a_3 + v_2 \quad (3.24)$$

şeklini alır.

Adyabatik gaz denklemleri kanunundan

$$\frac{P_4}{P_3} = \left(\frac{a_4}{a_3} \right)^{\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}} = \frac{P_4}{P_2} \quad (3.25)$$

(3.25 ve (3.24) denklemlerinden



Şekil 3.7: Şokun (x-t) grafiğine göre değişimi (Ref. 20'den)

$$\frac{P_4}{P_3} = \left(\frac{a_4}{a_4 - \left(\frac{\gamma_4 - 1}{2} \right) v_2} \right)^{\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}} \quad (3.26)$$

Başlangıçta şok sükunette olduğundan

$$v_2 = \frac{2a_1}{\gamma_1 + 1} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) \quad \text{elde edilir.}$$

(3.26) ve (3.16) denklemlerinin birlikte çözümünden

$$\frac{P_4}{P_1} = \frac{2 \gamma_1 M_1^2 - (\gamma_1 - 1)}{\gamma_1 + 1} \left\{ 1 - \frac{\gamma_4 - 1}{\gamma_1 + 1} \frac{a_1}{a_4} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) \right\}^{-\frac{2\gamma_4}{\gamma_4 - 1}} \quad (3.27)$$

elde edilir.

Bu denklem şokun Mach Sayısına ve diyafram basınç oranına bağlı olduğunu göstermektedir. (3.27) denklemine göre mümkün olabilecek en büyük şok P_4/P_1 oranının sonsuz olması gerekmektedir. Buradan

$$1 - \frac{\gamma_4 - 1}{\gamma_1 + 1} \cdot \frac{a_1}{a_4} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) = 0$$

$$M_1 \rightarrow \frac{\gamma_1 + 1}{\gamma_4 - 1} \cdot \frac{a_4}{a_1} \text{ e yaklaşması gerekir.}$$

Çok kuvvetli şoklar ancak şok tüpünün yüksek basınç tarafına ses hızı yüksek fakat $\gamma_4 = C_p/C_v$ oranı düşük gazların kullanılması ile sağlanır.

3.5. YANSIYAN ŞOK DALGASI

Normal şok tüpün sağ uç tarafına doğru ilerleyip bu yüzeye çarpar ve tekrar gaz içerisinde geri yansır. Yansıyan bu şok dalgası normal şok esnasında ısınmış olan gazın sıcaklığını, basıncını ve yoğunluğunu tekrar yükseltir (21). Bundan böyle yansıyan şok dalgası gerçek çift atomlu gazlarda yüksek sıcaklıkların elde edilmesi imkânını sağlar. Yansıyan şok dalgasında elde edilen basınç, sıcaklık ve yoğunluk gibi faktörleri normal şokta elde edebilmek için daha büyük diyafram basınç oranına (P_1/P_4) ve yüksek Mach sayısına gerek vardır.

Yansıyan şokun diğer bir üstünlüğü, yüksek sıcaklıklardaki gazların emisyon spektrumlarının incelenmesini daha kolaylaştırır. Çünkü normal şokta elde edilen sıcaklık fazla değerde olmadığından gazların emisyon spektrumları daha zayıftır. Yansıyan şokun arkasındaki gazların hareketleri tüpün diğer bölgelerine göre daha durgun olduğundan araştırmalarda yansıyan şokun arkasındaki gazların sıcaklığı, basıncı ve yoğunluğu gözönüne alınır.

3.6. GERÇEK GAZLAR İÇİN YANSIYAN ŞOK DENKLEMLERİNİN ÇIKARTILMASI

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi normal şok tüpün uç tarafındaki (W) yüzeyine çarptıktan sonra tekrar geri yansımaktadır.

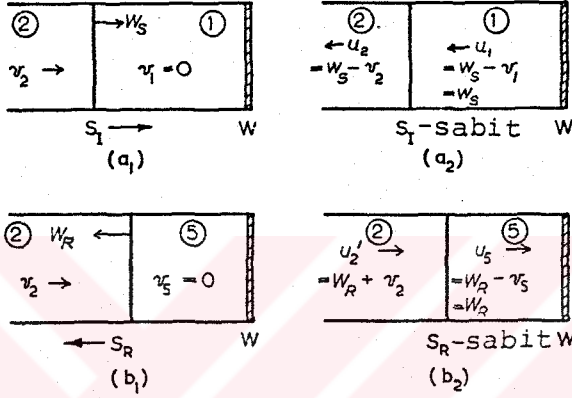
Şekil 3.8 b_1 'de $u_2' = W_R + v_2$ dir. Normal şok (w) yüzeyine çarptıktan sonra tekrar geri yansır. Yansıyan gaz partiküllerinin tüp alın yüzeyine göre hızları sıfırdır $v_5 \equiv 0$. Böylece; gaz tüm kinetik enerjisini, yansıyan şok bölgesinde ilerleyen S_R yüzeyine bırakır. Bunun sonucu normal şokun etkisi ile ısınan gazların sıcaklığı tekrar artırılır. Şekil 3.8 b_2 'de gaz partiküllerinin yansıyan şok yüzeyine göre hızı

$$u_5 = w_R - v_5 \equiv w_R$$

$$u_2' = w_R + v_2 \quad \text{yazılabilir.} \quad (3.28)$$

Yansıyan şok olayında "Mach sayısı"

$$M_R = \frac{u_2'}{a_2} \quad \text{olarak tariflenir.}$$



a_1, b_1 : Şok tüpü sabit şok yüzeyi hareketli

a_2, b_2 : Şok yüzeyi sabit şok tüpü hareketli

Şekil 3.8: Normal Şok ve Yansıyan Şokta gaz hareketlerinin tüp alın yüzeyine (w) göre karşılaştırılması

İdeal gazı tarif ederken $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ nin sabit kaldığı daha önce belirtilmişti. Normal şok için yazılan denklemler benzer olarak yansıyan şok içinde yazabiliriz.

$$\text{Şöyleki:} \quad u_1 = w_s - v_1$$

$$u_2 = w_s - v_2$$

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2$$

$$\rho_2/\rho_1 = \frac{(\gamma + 1) M_1^2}{(\gamma - 1) M_1^2 + 2} \quad \text{denklem takımlarından}$$

$$u_1 - u_2 = v_2 - v_1 = \frac{2 a_1}{\gamma + 1} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) \quad (3.29)$$

yazılabilir. Benzer olarak yansıyan şok olayı için de

$$u_2' - u_5 = v_2 + v_5 = \frac{2 a_2}{\gamma + 1} \left(M_R - \frac{1}{M_R} \right) \quad (3.30)$$

şok tüpünde gazın başlangıçta hareketsiz olduğu gözönüne alınarak $v_1 \equiv 0$ ve $v_5 \equiv 0$ şartlarından

$$v_2 = \frac{2 a_1}{\gamma + 1} \left(M_1 - \frac{1}{M_1} \right) = \frac{2 a_2}{\gamma + 1} \left(M_R - \frac{1}{M_R} \right) \quad (3.31)$$

Yukarıdaki denklemin ilk sol tarafı normal şokun arkasındaki gaz partiküllerinin şok tüpüne göre hızını ifade eder. Bu hız aynı zamanda temas yüzeyinin hızıdır.

$$\left(\frac{a_2}{a_1} \right)^2 = \frac{P_2}{P_1} \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (3.32)$$

denkleminin de ρ_1/ρ_2 yerine denklem (3.12) deki değerini yazarak

$$\left(\frac{a_2}{a_1} \right)^2 = \frac{P_2}{P_1} \left(1 + \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \frac{P_2}{P_1} \right) \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} + \frac{P_2}{P_1} \right)^{-1} \quad (3.33)$$

normal şok için yazılan denklem (3.16)'yı

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2 \gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1}$$

yazarsak benzer olarak yansıyan şok için

$$\frac{P_5}{P_1} = \frac{2 \gamma M_R^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad \text{elde edilir.} \quad (3.34)$$

(3.31) ve (3.32) denklemlerinin müşterek çözümünden

$$\frac{P_5}{P_2} = \frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} + 2 - \frac{P_1}{P_2}}{1 + \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \cdot \frac{P_1}{P_2}} \quad (3.35)$$

elde edilir.

İdeal gaz kanunlarını kullanarak ve denklem (3.12) yi P_5/P_2 için yazarsak

$$\frac{T_5}{T_2} = \frac{P_5}{P_2} \cdot \left(\frac{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} + \frac{P_5}{P_2}}{1 + \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \cdot \frac{P_5}{P_2}} \right) \quad (3.36)$$

elde edilir.

Denklem (3.35), (3.36), (3.33) ve (3.16) nın müşterek çözümünden, yansıyan şokun arkasındaki sıcaklık ve basıncın, başlangıç sıcaklık ve basıncına ve Normal şoktaki M, Mach sayısına bağlı denklemleri

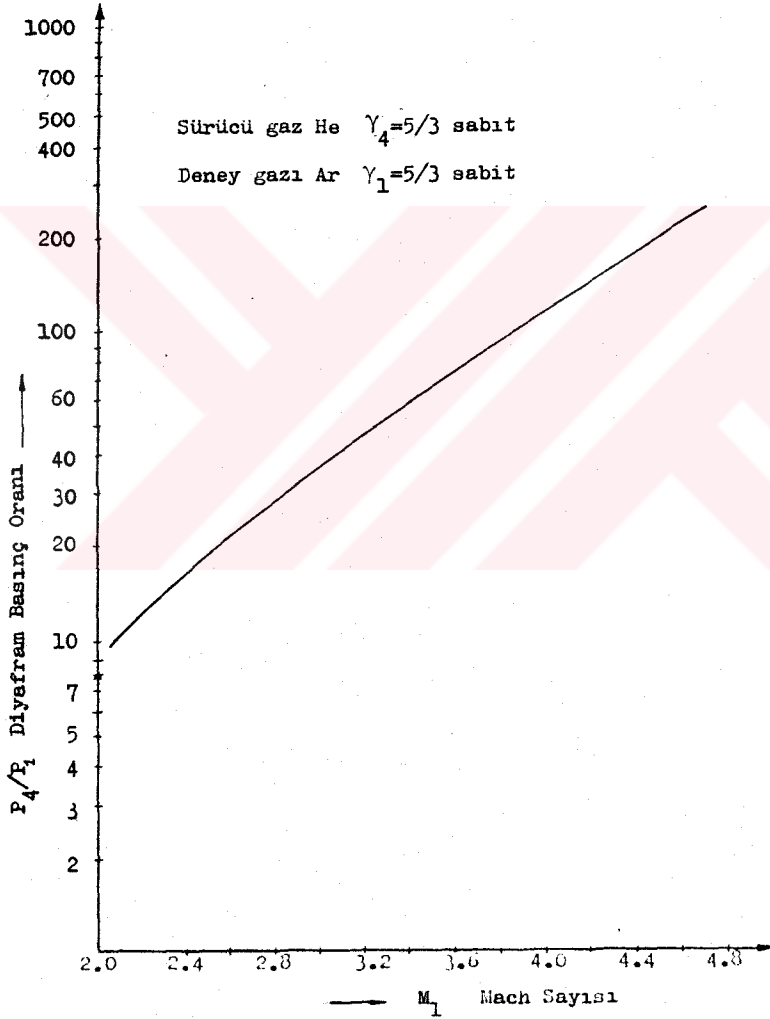
$$\frac{P_5}{P_1} = \left\{ \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \right\} \left\{ \frac{(3\gamma - 1) M_1^2 - 2(\gamma - 1)}{(\gamma - 1) M_1^2 + 2} \right\} \quad (3.37)$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\{2(\gamma-1) M_1^2 + (3-\gamma)\} \{(3\gamma-1) M_1^2 - 2(\gamma-1)\}}{(\gamma + 1) M_1^2}$$

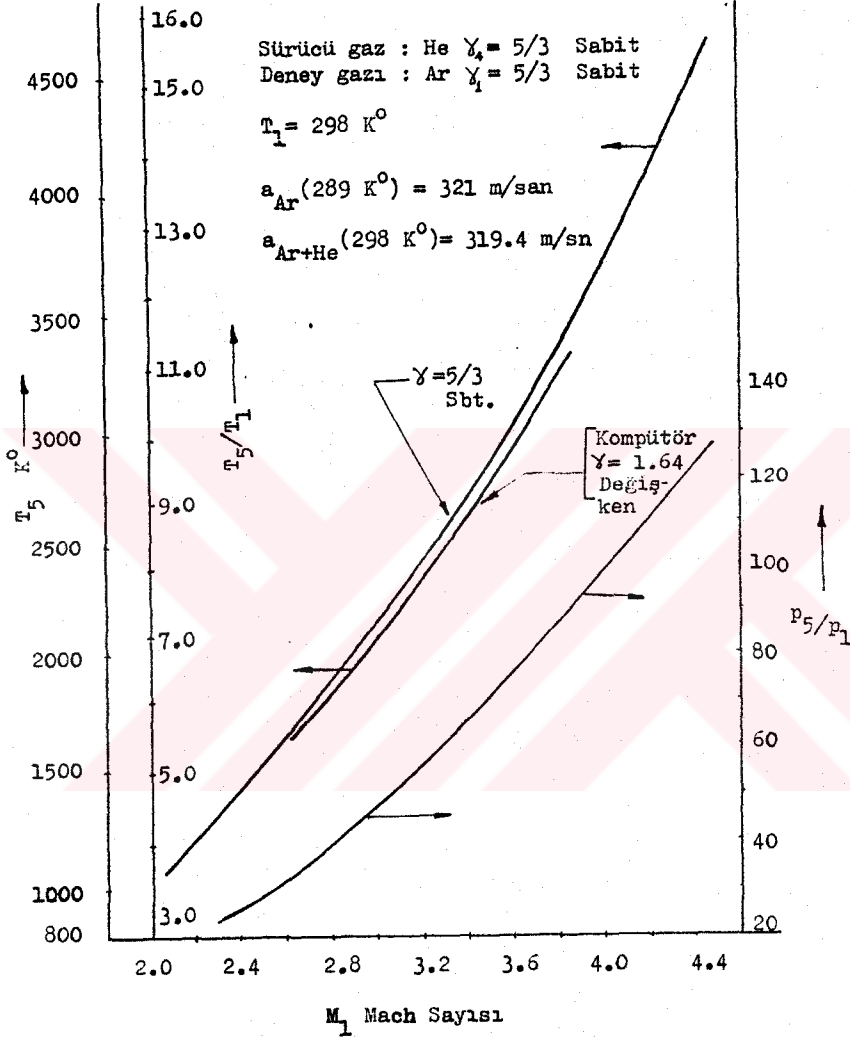
yansıyon şok ve normal şok yüzü hızlarının birbirine göre bağıntısı

$$\frac{w_R}{w_S} = \frac{2 + \frac{2}{\gamma-1} \frac{P_1}{P_2}}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} - \frac{P_1}{P_2}} \quad (3.38)$$

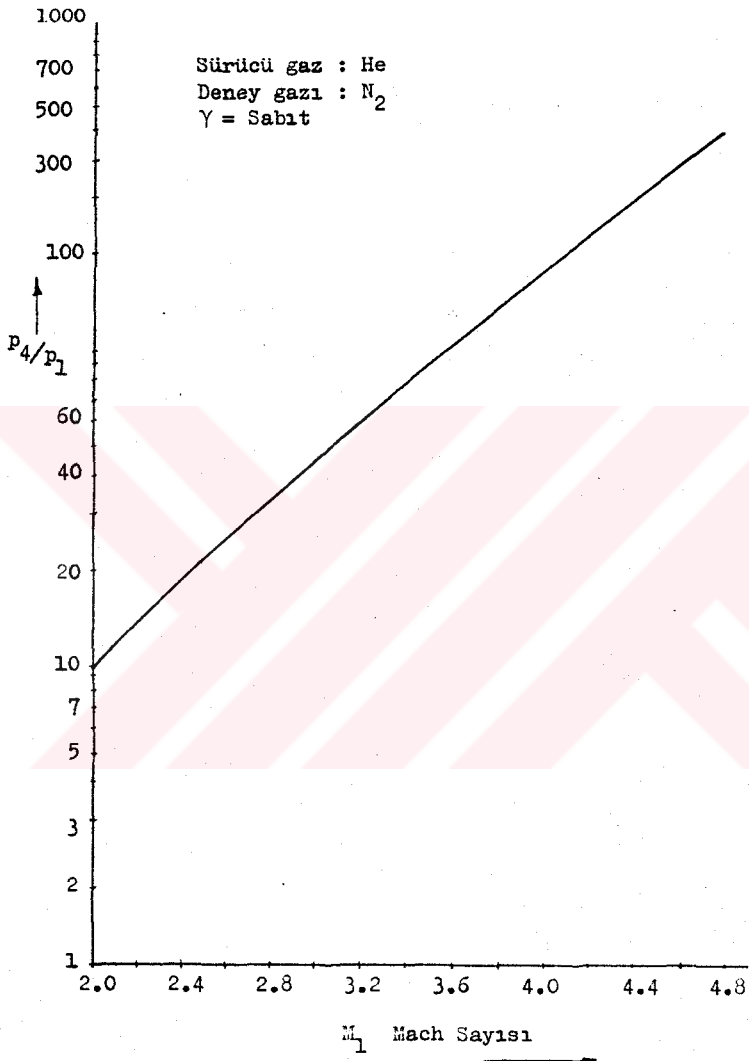
Şok esnasında meydana gelen sıcaklık "Burroughs B7800 kompüteri ile hesaplanmıştır. Programın ana hattı Referans 22'de verilmiştir. Manyetik tape "University of California San Diego" Kompüter merkezindedir. Şekil (3.9) ve (3.10) da Mach sayısına bağlı olarak kompüterle hesaplanan P_4/P_1 , T_5/T_1 değerleri görülmektedir.



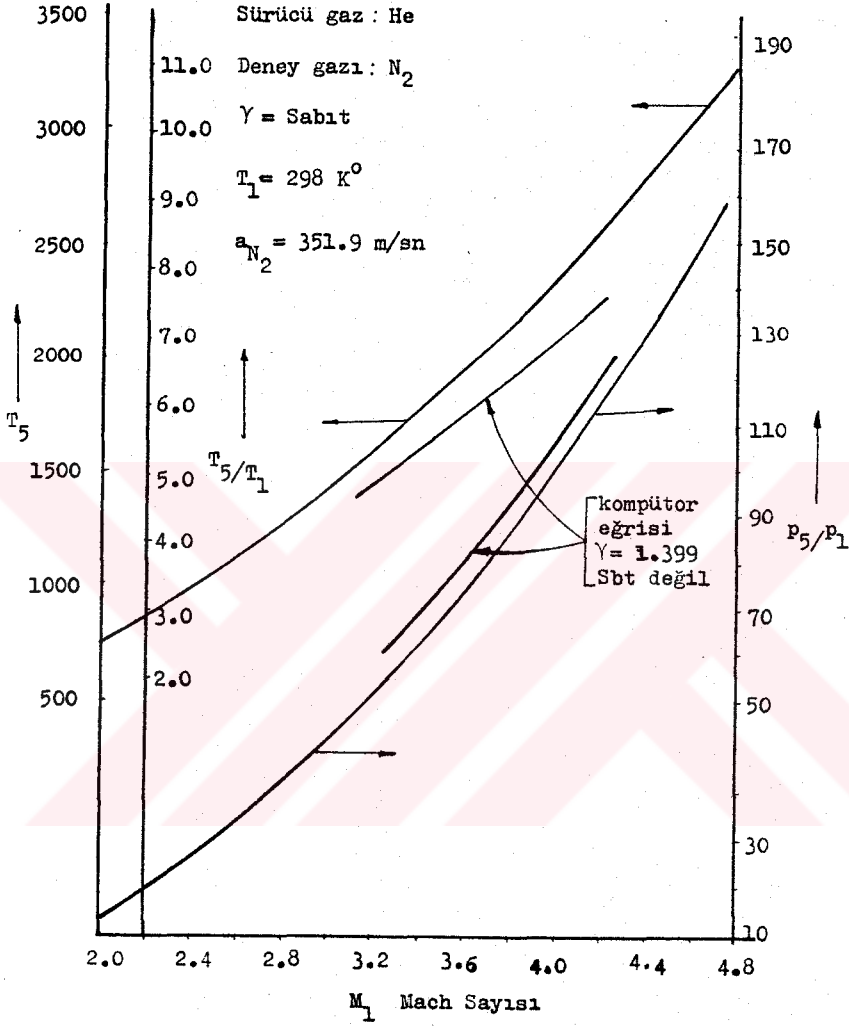
Şekil 3.9 a: P_4/P_1 diyafram basınç oranının Mach sayısına bağıllılığı



Şekil 3.9 b: P_5/P_1 , T_5/T_1 , T_5 parametrelerinin Mach sayısına göre değişimi



Şekil 3.10 a: P_4/P_1 basınç oranının Mach sayısına göre değişimi



Şekil 3.10 b: T_5 , T_5/T_1 ve P_5/P_1 parametrelerinin Mach sayısına göre değişimi

BÖLÜM 4

DENEY ALETLERİNİN TARİFİ

4.1. ŞOK TÜPÜ

Bu deneyde kullanılan şok tüpü Şekil 4.1'de görüldüğü gibi iki ana silindirik oda ile bir yardımcı odadan meydana gelmiştir. Bu odalar iki ince diyaframla birbirlerinden ayırt edilmişlerdir. Yüksek basınç odası boyu 152 cm ve çapı 7.62 cm olup paslanmaz çelikten yapılmıştır. Bu oda deney esnasında helyum (He) gazı ile doldurulur. Tüpün düşük basınç tarafının 205 cm. boyundaki kısmı özel camdan (Pyrex camı), yardımcı oda dahil 221.2 cm. dir.

Tüpün camdan yapılmış kısmının her iki tarafı çelik flenşli olup flenşlerden birine yüksek basınç odası değerine de kapak dediğimiz kısım civatalanır. Tüpte aşırı basınç meydana gelmesi dikkate alınarak camlı kısmın dış tarafı metalle kaplanmıştır. 6.25 cm. olan kapak kısmına da dört adet spektroskopik pencereler yerleştirilmiştir. Bu pencerelerden biri gözlem ekseninde bulunup bu eksen tüpün sağ ucundan 1.02 cm. mesafededir. Pencerelerin kapak uç tarafına yakın yerleştirilmesi yansıyan şokun incelenme zamanının büyük olmasına imkân verir.(21)

$$\Delta t = \frac{x_1}{M_1 a_1} \left(\frac{\gamma - 1}{2\gamma} \right)$$

x_1 : Şok tüp deney bölümü uzunluğu

Δt : Zaman

M_1 : Mach sayısı

γ : C_p/C_v

Diğer bir faydası da sınır tabakasının etkilerini azaltır. Tüpün sağ tarafında y-y' eksenine üzerine Kuvvartz Penceresi (E) yerleştirilmiştir. Bu pencerelerin çapı 2.5 cm.dir. Aynı eksen üzerine yerleştirilen G penceresi "Thallium Bromiodide" (KR5-5) malzemeden olup 3.392 mikron dalga boyundaki ışınları geçirebilmektedir.

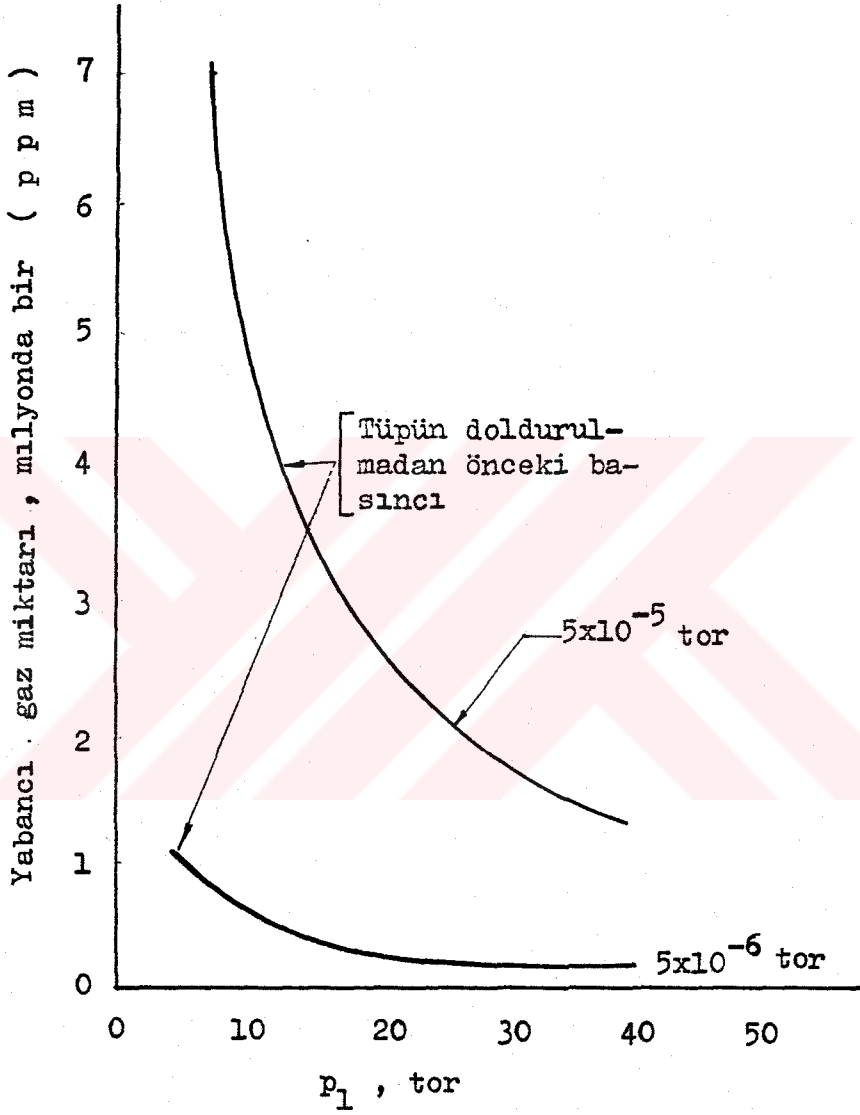
Deneyde kullanılan diyafram jilatin (Mylar) malzemenin yapılmış ve yapılan hesaplamalar sonucu diyafram kalınlığı $0.0254 \div 0.0508$ mm. olarak seçilmiştir. Diyaframın yırtılması için seçilen basınç farkı deney gazı karışımı içerisindeki şok hızını ve termodinamik durum büyüklüklerini belirler. Diyaframın kalınlığının üniform olması ve her deneyde diyaframın değişik basınç farklarında yırtılması sonucu değişik değerlerde şok hızı ve buna bağlı olarak da farklı sıcaklıklar elde etmemize imkân verir. Bundan dolayı ilk $\% 5 \text{ CH}_2\text{O} + \% 5 \text{ N}_2\text{O} + \% 90 \text{ Ar}$. karışımının deneyimde şok tüpü üzerinde bazı değişiklikler yapılarak tüpün yardımcı oda ile yüksek basınçlı oda arasına ilave diyafram konulmasını gerektirdi. Bu 7.62 cm. uzunlukta yardımcı odanın kullanılması haliyle şok tüpünün deney tarafı uzunluğu 7.62 cm. kısalmasına sebebiyet verdi. Yardımcı oda diyaframın yırtılma basıncının yaklaşık olarak yarısının biraz üstündeki bir değerde doldurulduktan sonra yüksek basınçlı odada diyafram yırtılma basıncının biraz üstündeki bir değerde helyum gazı ile doldurulur. Bundan sonra ani olarak yardımcı odadaki gaz boşaltılır ve diyaframın patlama anındaki basınç farkı tam olarak belirlenir. Bu işlem birkaç defa tekrarlanır. Tüpün alçak basınç tarafına deney gazını doldurmadan önce tüp 5×10^{-5} ile 5×10^{-6} torr basıncına kadar boşaltılır. Deneylerimizdeki en küçük basınç 7.5 torr. olduğundan tüpte bulunabilecek yabancı gaz miktarı 7 ppm (ppm = milyonda bir) dir. Şekil 4.2'de şok tüpünde tam olarak yapılamayan boşaltmada yabancı gazların miktarlarının başlangıç deney gazı doldurma basıncı-

na göre değişimi görülmektedir. Deney gazının tp içerisindeki doldurma basıncı $7.5 \div 35$ torr arasındadır.

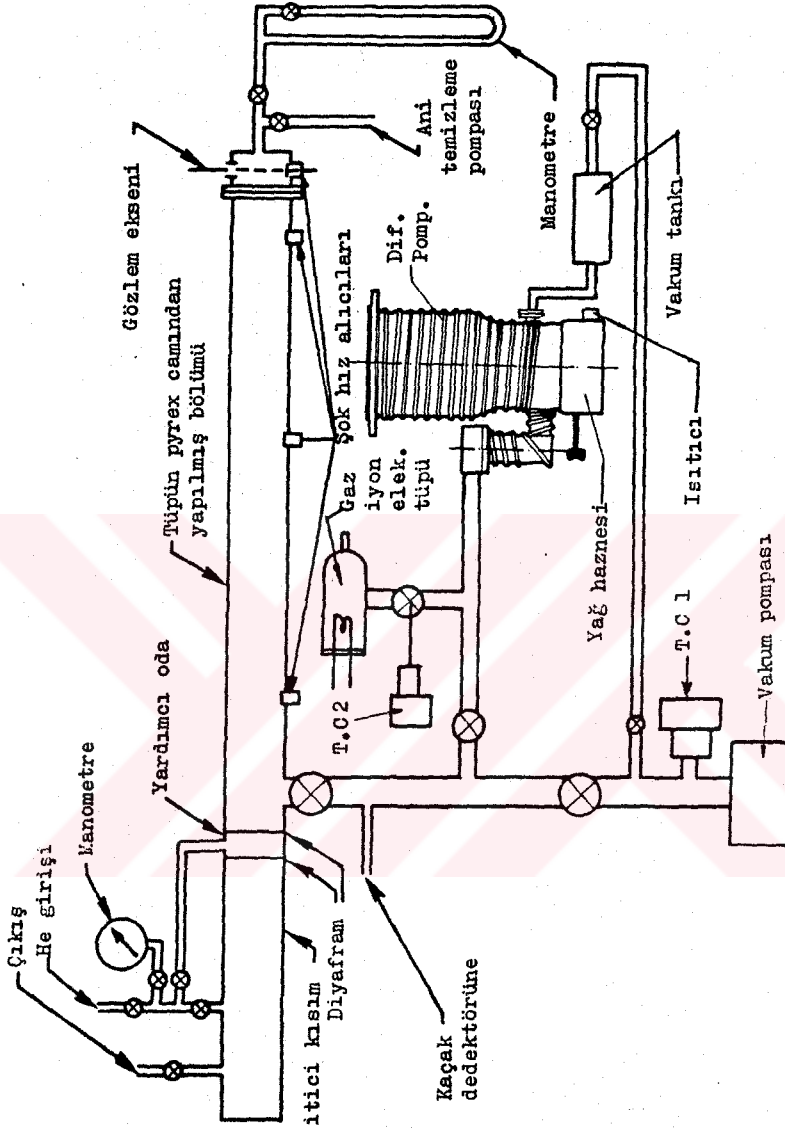
4.2. VAKUM SİSTEMİ

Deneyde kullanılan vakum sistemi Şekil 4.3'de görülmektedir. Kullanılan tüm borular paslanmaz çelikten dir. Bilyalı valflar (Worchester Valve Company), yüksek vakumu meydana getirmek için bir difüzyon pompası (NRC model H52-300), vakum tankı, vakum pompası, termoeleman, gaz iyonlaştırıcı elektron tüpünden ibarettir. Difüzyon pompası şekilde de görüldüğü gibi içi boş iki silindirden meydana gelmiş alttaki silindirde 5 cm. yüksekliğinde yağ bulunmakta ve elektrikli rezistansla devamlı olarak ısıtılmaktadır. Diğer silindirin üzerinde sıvı nitrojen ihtiva eden bir kap bulunmaktadır. Buharlaşan yağ molekülleri almış oldukları implus ile şok tüpünden emilen gaz moleküllerine vuracak bu suretle bu gazların boşaltılmasında yardımcı etkiyi gösterecektir. Sıvı nitrojen - 90 °C sıcaklıkta bulunması buharlaşan yağ moleküllerinin tekrar yoğuşmasını sağlar. Böylece yağın hazne içerisinden eksilmesini önlemiş olur. şok olayındaki hız ölçülmesi tp üzerine yerleştirilmiş 4 adet ince platin filmlili ısı transfer elementleri tarafından yapılır. Bu hassas ve duyarlı platin elementler 6 mm. apında parlak Pyret ubuklar üzerine sıvı platin parlatıcı madde ile birlikte boyanır. Daha sonra bu element 316 °C sıcaklıkta 30 dakika ve 648 °C da da ayrıca 30 dakika kurutmaya bırakılır.

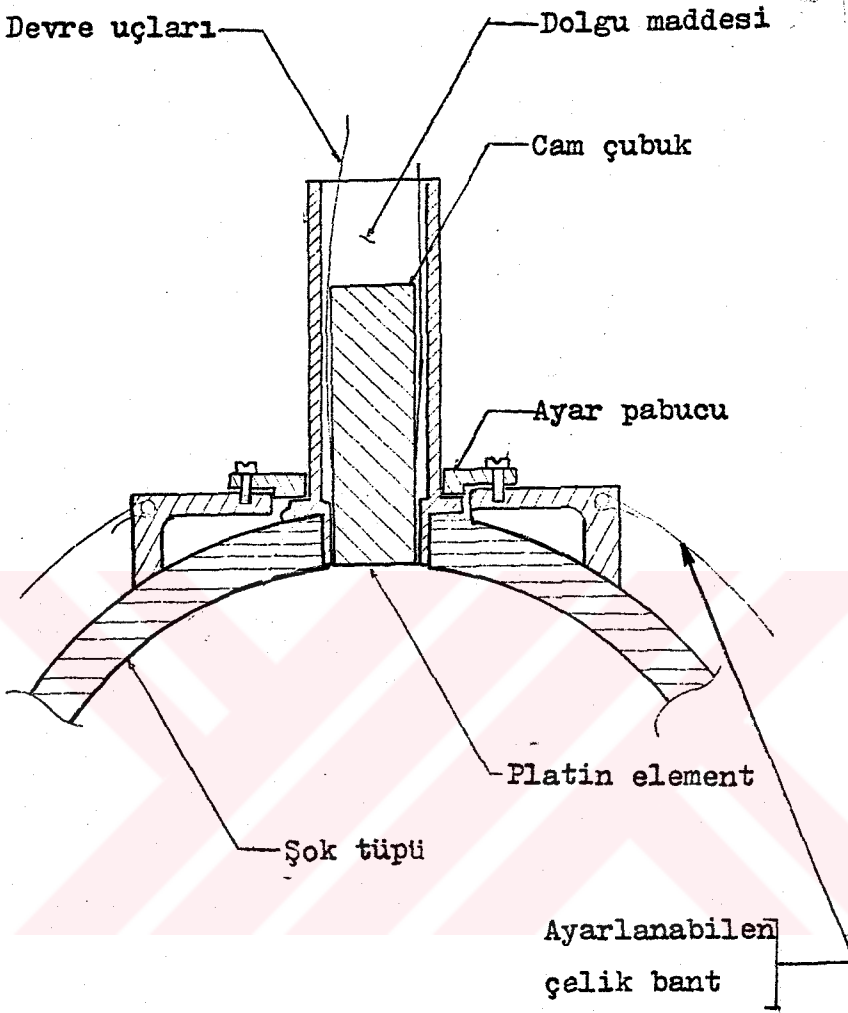
Elektriksel lehim işlemleri yapıldıktan sonra Şekil 4.4'de görüldüğü gibi şok tp üzerine monte edilir. şok tp ve element gövdesi arasında sızdırmazlık için ara yere kimyasal sızdırmazlık maddesi sürülür (General Electric RTV112). Bu elementler, 1 nolu diyaframdan itibaren 84, 150, 211, 220 cm. mesafelere yerleştirilmiştir.



Şekil 4.2: Tüpte bulunabilecek yabancı gaz miktarının tüpün doldurma basıncına göre değişimi



Şekil 4.3: Şok tüpü deneyinde kullanılan vakum sisteminin genel görünüşü



Şekil 4.4: Şok hızının ölçülmesinde kullanılan ısı transfer elementi

Şok veya detanasyon dalgası bu platin elementlerden geçtiği zaman elementlerdeki platinin sıcaklığını 0.1°K veya daha fazla yükseltir. Bu sıcaklık artışı devrenin direncinin artmasına, sonuç olarak da ossiloskopta sinyalin şekil değiştirmesine sebep olacaktır. Öteki diğer elementlerden gelen sinyaller de ossiloskoptan alınan görüntünün yatay yönde sapmasına sebep olacaktır (23). Elde edilen bu görüntülerde zaman işaretleri tam olarak belirlenmiştir.

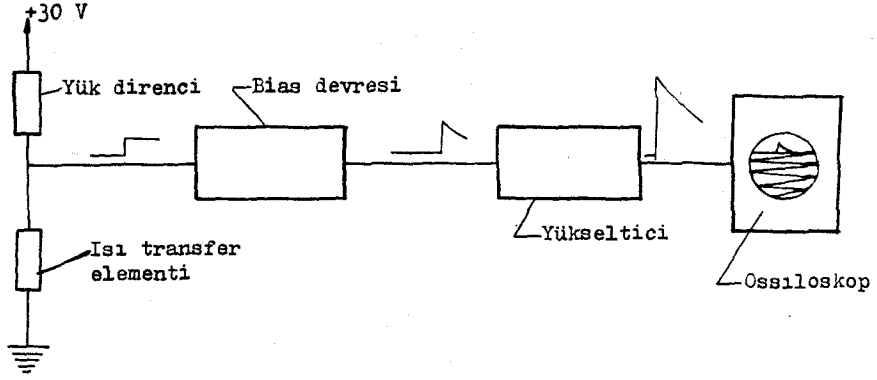
Böylece şok dalgasının bir elementten diğer elemente geçerken (ilk element hariç) geçiş süresi ossiloskoptan çekilen fotoğrafla tayin edilir. Şok deneyinde şok hızı ölçmelerinde toplam 6 ünite kullanılmıştır. Bunlar sırasıyla:

1. Bias,
2. Uyarma amflikatörü; esas görevi ilk elementten alınan sinyale şekil vermek ve yükseltmek,
3. Voltaj regülatörü; 30 V luk sabit doğru akımı bias ve uyarma devresine sağlamak,
4. Amflikatör; 2,3,4 numaralı elementlerden alınan sinyali yükseltmek,
5. Ossiloskop ve polaroit kamera (Tektonik RM35A)
6. Zamanı tespit edici generatör (Sinyal üzerinde zamanı işaretler)

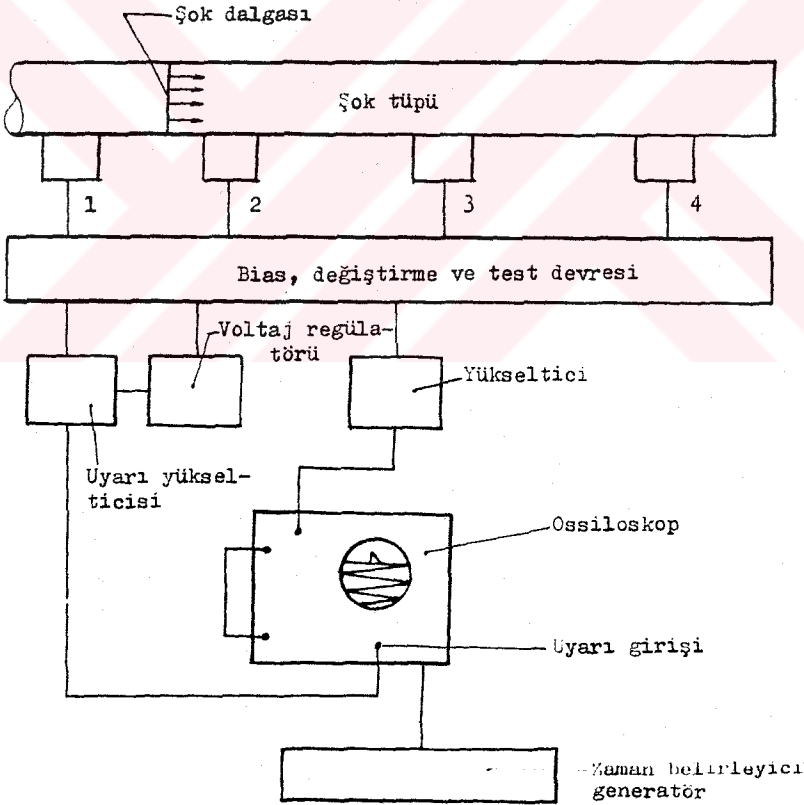
Kullanılan bu üniteler Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da görülmektedir.

Kristal kontrollu zaman tespit edici generatörden elde edilen işaretler ossiloskoptaki görüntü üzerine 1 μ san. ve 10 μ san aralıklarla işaretlenir.

İlk ısı transfer elementinden elde edilen yükseltilmiş sinyal ossiloskopun uyarma devresine verilir. Geri kalan diğer üç elementlerden elde edilen sinyaller de hızın belirlenmesinde kullanılır. Bununla beraber 4 numaralı element şok tüp gözlem düzlemi üzerine yerleştirildiğinden normal şok ve yansıyan şokun geçiş zamanının ölçülmesinde kullanılır. Böylece şokun zamana göre şiddeti belirlenir. Esas şok hızı, iki ve üç numaralı elementler arasındaki 61 cm. lik mesafe ile üç ve dört numaralı elementler arasındaki 9.12 cm.lik mesafelerden hesaplanır. Şok dalgasının elementlerden geçiş süresi $\sim \pm 1$ μ san. lik toleranslar dahilinde belirlenir. Buna karşıt olan hassasiyet de 2×10^5 cm/sn. lik şok hızında 61 cm. mesafe için $\pm 0,3$ ve 9,12 cm. mesafe içinde ± 2 dir.



şekil 4.5: 2, 3 ve 4 numaralı ısı transfer elementleri için basit kapalı devre şeması



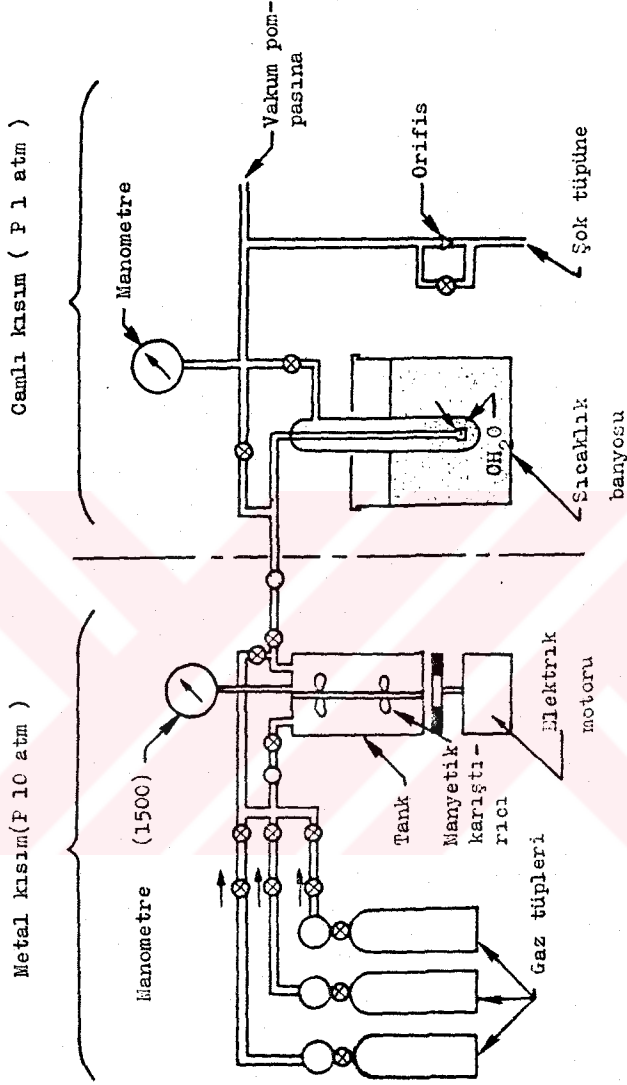
şekil 4.6: şok hızının ölçülmesinde kullanılan üniteler

Şok dalgasındaki ivmelenme veya azalmalar dört numaralı ısı transfer elemantının 1.02 cm. ötesinde ölçülen şok hızından belirlenir. Elde edilen bu değerin lineer olarak azaltılması ile hesaplanır. Şok hızındaki bu tahmini lineer değişiklik bütün hesaplarda dikkate alınmıştır.

4.3. GAZ KARIŞIMI HAZIRLAMA SİSTEMLERİ

Şok tüpü üzerinde yapılan araştırmalarda gaz moleküllerinin tüpün ve gaz karışım tankları cidarlarına olan reaksiyonu azaltabilmek ve aynı zamanda iyi hazırlanmamış karışım sonucu meydana gelecek olan hataları minimum bir değere indirebilmek için gaz karışımlarının hazırlanışında Penner ve Weber (24) tarafından geliştirilmiş olan "kısmi basınç metodu" tatbik edilmiştir. Bu metoda göre önce yüzde miktarı fazla olan inert gazlar karışım tankına alınır ve bundan sonra yüzde miktarı az olan gazlar sırası ile en son doldurulur. Bu yöntemle karışım tankı iç yüzeyleri inert gaz molekülleri tarafından bir film meydana getirir ve diğer reaktif gazların tank iç cidarlarına olan reaksiyonu önlenmiş olur.

Şekil 4.7'de görülen 152.4 mm. çapında, 355.6 mm. uzunluğunda paslanmaz çelikten imal edilmiş karışım tankı 10^{-6} tor ile 20 atmosferlik basınca dayanacak mukavemette yapılmıştır. Karışım tankının içinde bulunan bir karıştırıcı manyetik kuvvetle devamlı döndürülerek karışımı sağlar. Bu karıştırıcı mil alt ve üstten teflon kaymalı iki yatak üzerine oturtulmuştur. Alüminyum disk üzerine yerleştirilen 6 adet mıknatıs çubuklar kutupları birbirinin zıttı olacak şekilde dizilmiştir. Bu disk hareketini devir sayısı değiştirilebilen bir elektrik motoru tarafından alır. Karışım tankının üzerine 6.3 mm. çapında paslanmaz çelikten yapılmış boru ile birlikte iğne tipli basınç regülatörü bağlanmıştır. Bu sayede tanka karışımın hazırlan-



Şekil 4.7: Şok tüpü deneyinde kullanılan gaz karışım sistemi

ması esnasında doldurulan gazların miktarları istenilen değere kolayca ayarlanır. Tanktaki gaz basıncı üzerine yerleştirilen mutlak basınç manometresi ile (Wallace and Tiernan Model 1500) bu gaz karışımlarının kısmi basınçlarının ölçülmesi ile belirlenir.

Gaz karışımlarının 10 atmosferlik toplam basınçta ölçme hassasiyeti manometrenin en son skalasında % 0,066 olup skalanın herhangi bir değerinde bu hata miktarı 0,009 atmosferdir. Karışım tankına deney gazını ihtiva eden her bir elemanter gaz kendi miktarlarına eşdeğer orandaki kısmi basınç ile doldurulur. Doldurma işlemindeki hassasiyet % 1'den daha azdır. Tankta bulunan gaz karışımı şok tüpüne körüklü iğne tipi valf ile (Nupro Type SS-4MG) paslanmaz çelik boru ve cam borular içerisinden gönderilir. Karışım tankından alınan N_2O , NO_2 , NO ve Argon gaz elemanları küresel bir cam balonda (hacmi takriben 3.6 litre) sıvı CH_2O ile karışmaktadır. Formaldehit soğuk banyo içerisinde $195^\circ K$ lik sıcaklıkta muhafaza edilmektedir. Bu sıcaklığı (CO_2 + Aseton) karışımli banyo sağlamaktadır. Formaldehit de Paraformaldehit'ten elde edilir.

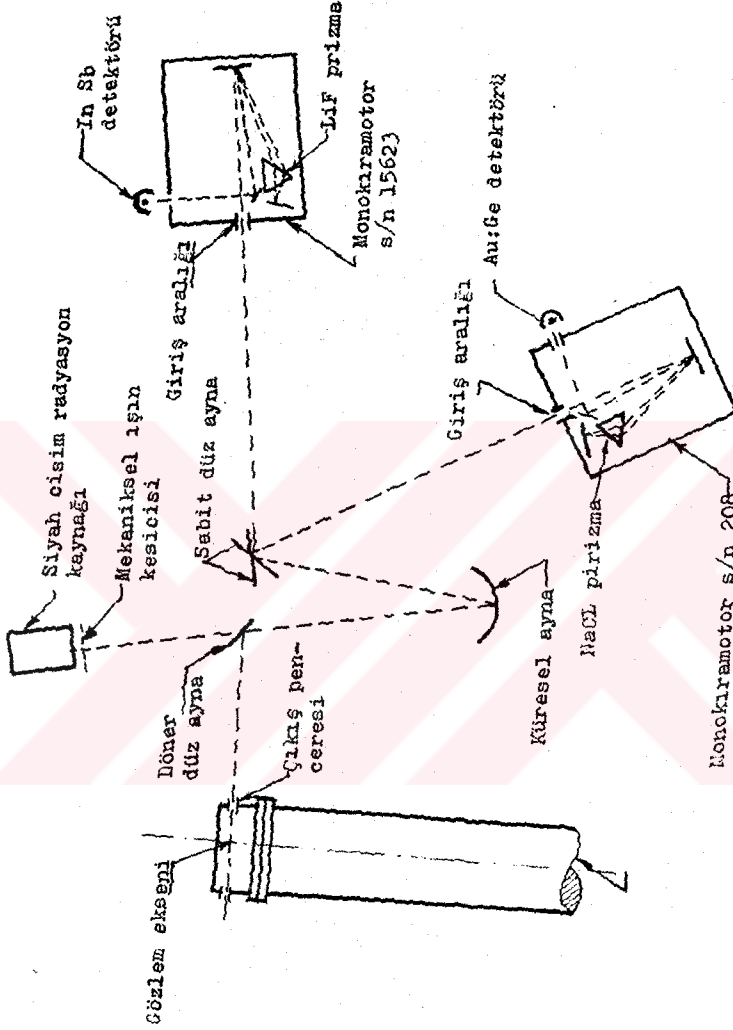
Şekil 5.5'de görüldüğü üzere devreye yerleştirilen cıvalı manometre formaldehit ve karışım tankından gelen diğer gazların kısmi basıncını ölçme işleminde kullanılır. Cam balon içerisine istenilen değerde doldurulan gaz balona bağlı bulunan valf tarafından şok tüpün deney tarafına doldurulur. Gazların deney basıncı 7.5 ile 35 torr. arasındadır. Eğer herhangi bir nedenle tüpe fazla miktarda gaz doldurulursa tüpün sağ uç tarafında bulunan bir valf ve vakum pompası tarafından fazla basınç azaltılır. Tüpün bu kısmına yerleştirilen bir yağ manometresi ile tüpteki doldurma ve boşaltma basınçları hassas olarak kaydedilir. Manometrede kullanılan yağ "octoil-s" olup, 14.9 mm. yağ sütunu 1 mm. cıva sütunu basıncına eşdeğerdir. Bu manometre ile

0.07 torr basınca kadar ölçme yapılır. Hassasiyet derecesi % 0,9'dur. Vakum sistemine ait komple şema Şekil 4.3'de verilmiştir.

4.4. SPEKTROSKOPİK ALETLER

$\lambda = 3.508, 6.25, 4.52, 4.80, 4.25, 6.27$ mikron dalga boylu kırmızı ötesi bölgedeki emissiyon ölçmelerinde kullanılan aletler Şekil 4.8'de şematik olarak gösterilmektedir. Sistemdeki radyasyonu dağıtan üniteler iki adet "Perkin-Elmer Model 98 Monochromatorlardan" ibarettir. Bu spektrometrede bazı değişiklik yapılarak sisteme dıştan bir detektör ilave edilmiştir. Işınlardan girip ve çıktığı aralık üçgen şeklinde olup (0.00) ile (2.00) mm. kadardır. Monochromator'un giriş deliği yatay ayna ve küresel aynalar vasıtasıyla şok tüpün pencere eksenine odaklanmıştır. Küresel aynanın odak uzaklığı 22.3 cm. dir. Düz ayna ayarlanabilir olup bu sayede siyah cisim radyasyonundan gelen ışının monochromatora girişini sağlar. Kırmızı ötesi ışık kaynağı sıcaklığı değiştirilebilen karbon cisimdir (Black-Body). Sıcaklığı ayarlanabilen bu cihaz istenilen sıcaklığı $\pm 1^{\circ}\text{C}$ toleransta sağlar. Siyah cismin sıcaklığı her bir ayarlama noktasında platin + % 10 rhodium-platin termo eleman yardımı ile ölçülür. Her şok deneyinden sonra, kalibrasyon tekrarlanır ve mutlak sinyal şiddetleri elde edilir.

In:Sb (Indium Antimony) detektörü (Philco Model ISC 386) ve Au:Ge (Altın-Germanium) detektörü (Philco Model GPC-201) spektrometrelere yerleştirilmiştir. Bunlardan alınan sinyaller yükseltici üzerinden ve oradan da osiloskopa verildi. Osiloskopta bulunan Polaroid Fotoğraf makinası ile bu görüntüler filme kaydedildi. Her iki detektördeki sinyal yükseliş zamanı (rise-time) 1 mikro saniyeden daha az olduğu deneysel olarak kanıtlandı.



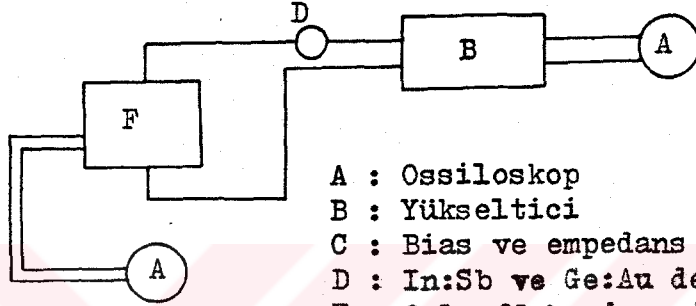
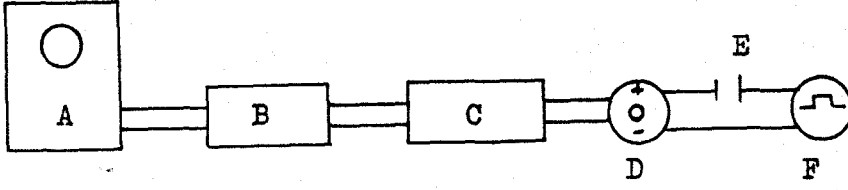
Şekil 4.8: Kırmızı ötesi bölgede yayınan radyasyonun ölçülmesinde kullanılan spektroskopik aletler.

Sinyal yükseliş zamanı devrelerden ossiloskop üzerine kaydedilen sinyalin % 10 ile % 90'ı arasındaki zamandır. Deneysel olarak elde edilen sinyal yükseliş zamanı 0,9 mikro saniyedir. Bu da 1 mikro saniyeden küçüktür.

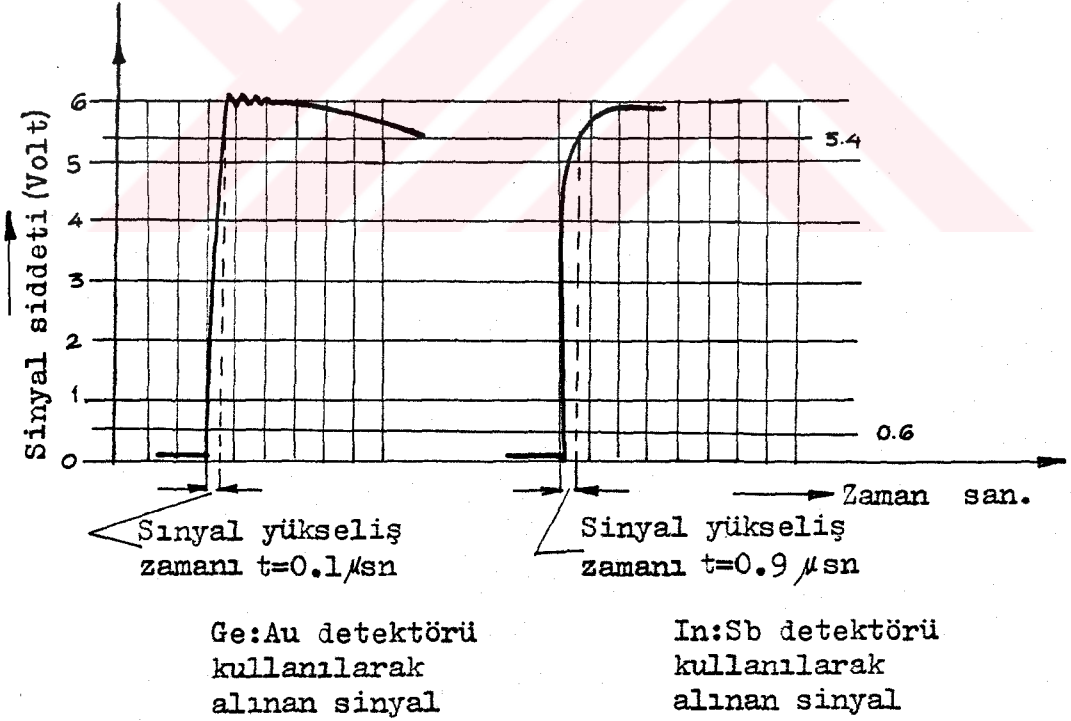
Sinyal yükseliş zamanı, detektör devresine paralel olarak bağlanan kare dalga genaratörü ile Şekil 4.9 'da gösterildiği şekilde ölçülür. Spektrometrenin içerisi ve optiksel aralıklar devamlı olarak Argon veya Azot gazları ile sirkülasyon yapılır. Böylece atmosferik hava içerisinde bulunan su buharı alınan sinyalin absorbe edilmesi ve yanlış neticelere götürmesi önlenmiş olur.

Spektrometrelerin dalga boyu kalibrasyonu kırmızı ötesi ışık kaynağı kullanarak (Nernst glovver) atmosferik (CO_2) nun absorbsiyon spektrumu ve özel bir film (Poly-Styrene film Beckman Co.) kullanılarak yapıldı. Elde edilen kalibrasyon sonucu Şekil 4.10 ve Şekil 4.11 'de görülmektedir. Kalibrasyonun bir noktası (LiF Prismalı Spektrometrede) dalga boyu 3.392 mikron olan (He-Ne) ışık kaynağı kullanılmıştır. Görünen ışık kalibrasyon noktalarının tayini için de düşük basınçlı cıva buharlı lamba, ışık kaynağı olarak kullanılmıştır.

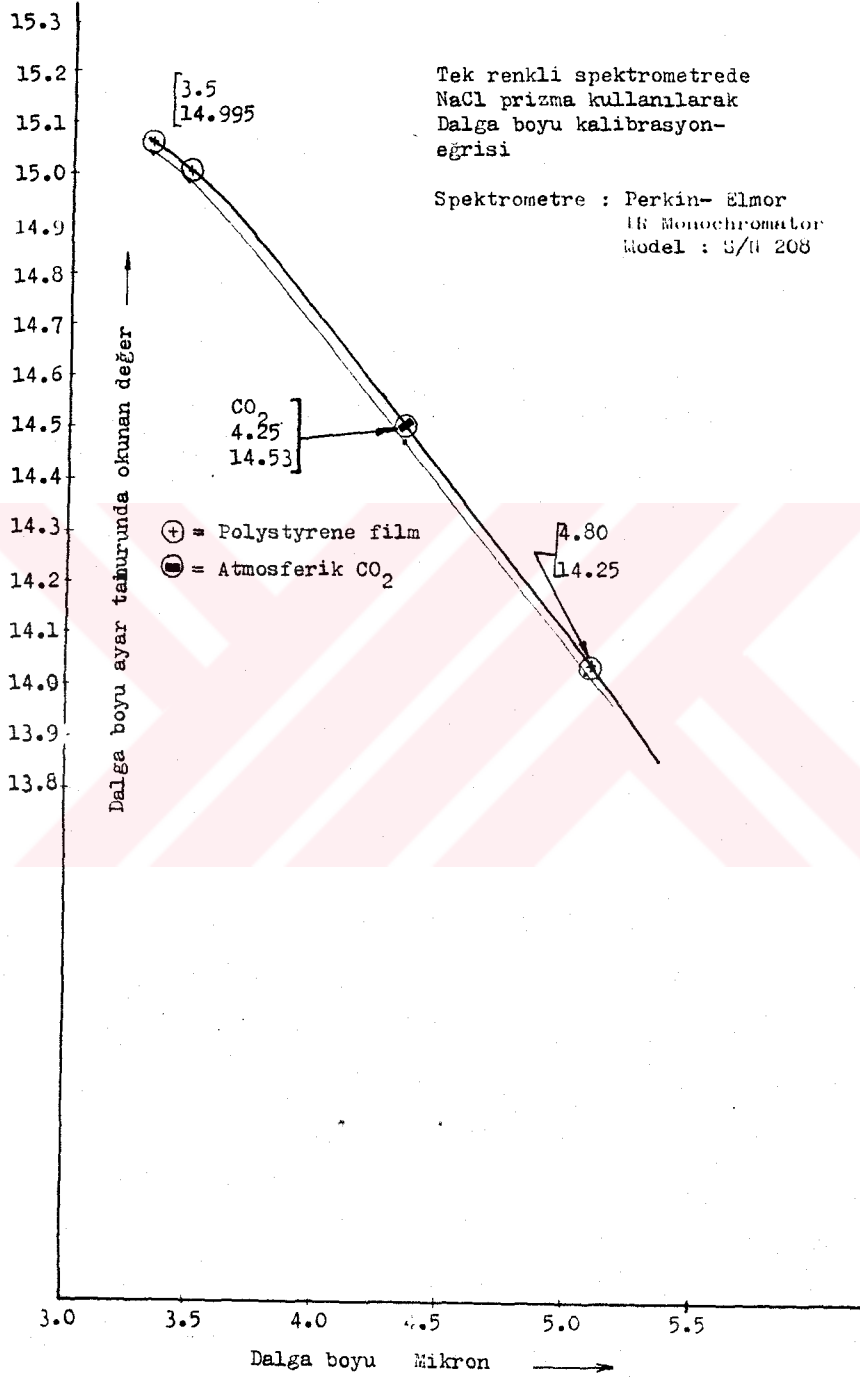
Görünen ışık bölgesinde mutlak spektrum enerjisinin ölçülmesinde Şekil 4.12 'de şematik olarak gösterilen spektrometre kullanılmıştır (Bu alet Mc Pherson Model 216'dır). Işık kırma ünitesinin fokus uzunluğu 1 metredir. Bu çok renkli spektrometrelerde kullanılan ışık ağı (Diffraction Grating) yüzeyinin 1 mm. aralığında 600 çizgi ihtiva etmekte ve maksimum yansıma $3000 \text{ \AA}$ dır. Işığın girdiği delik genişliği 10 mikrondan 2 mm. ye ve yüksekliği 0 dan 20 mm. ye kadar ayarlanabilir.



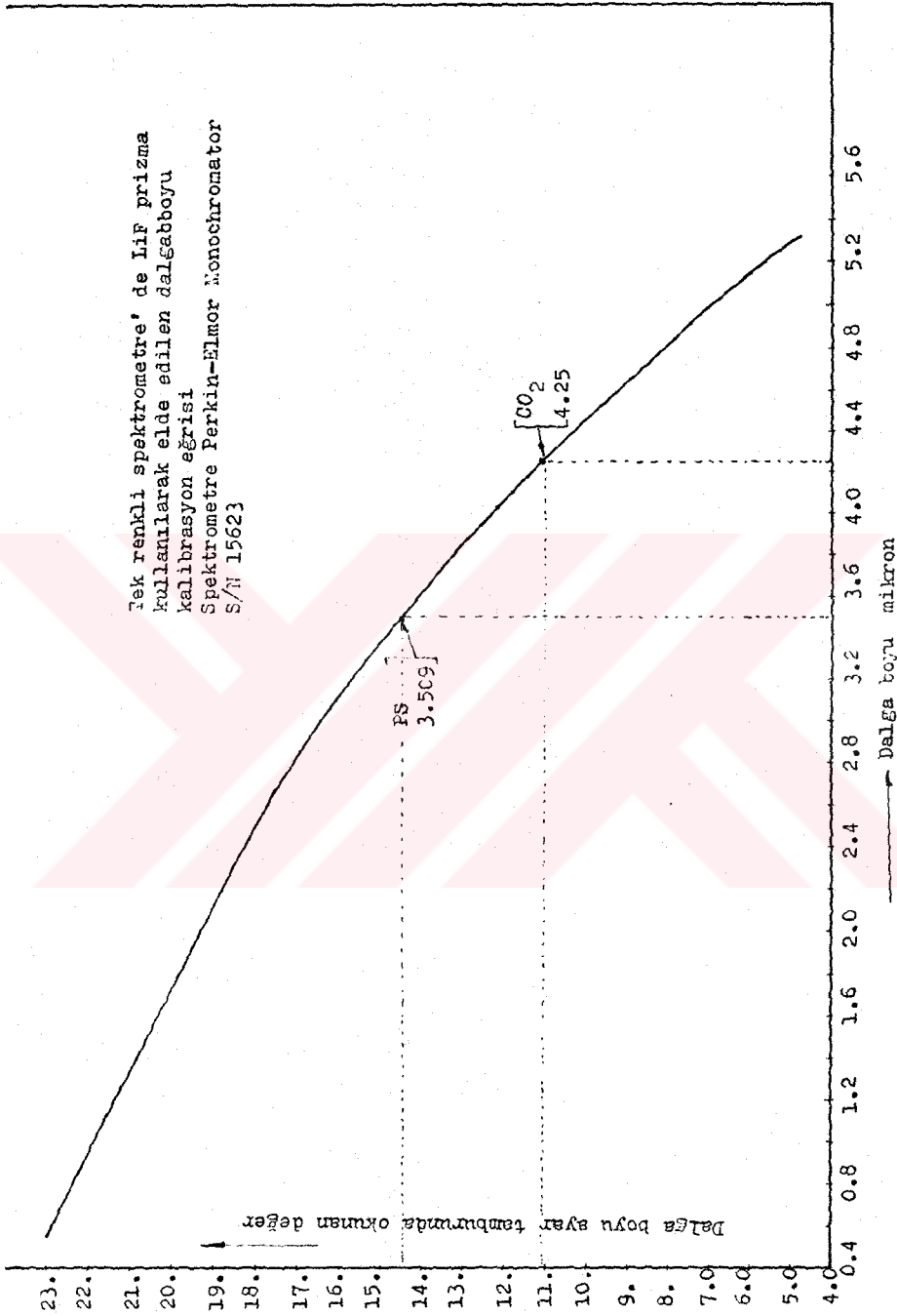
- A : Ossiloskop
B : Yükseltici
C : Bias ve empedans kontrolu
D : In:Sb ve Ge:Au detektör
E : 0.1 μ fd kondansatör
F : Kare dalga generatör



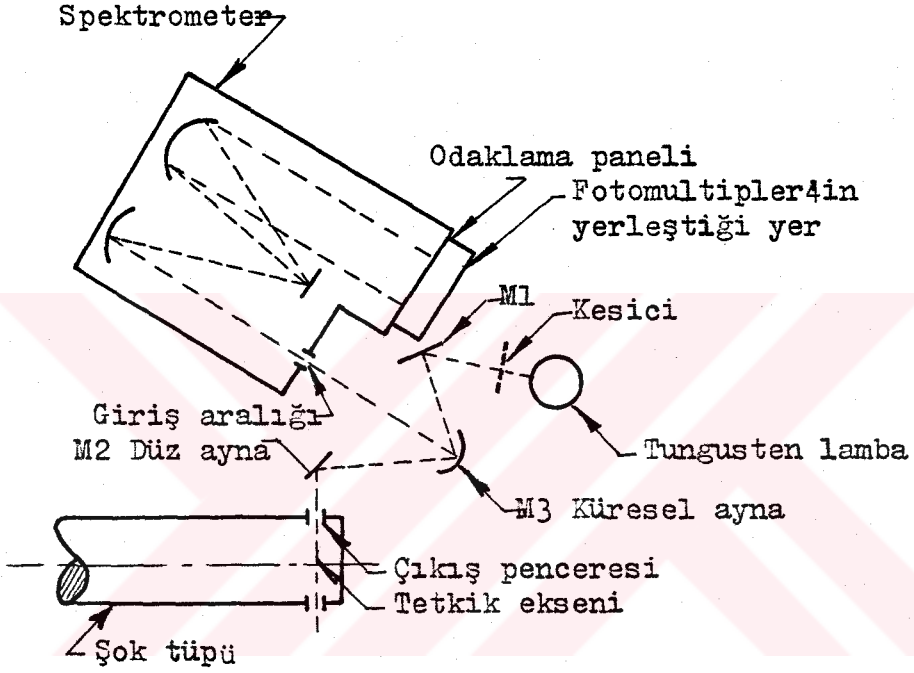
Şekil 4.9 : Sinyal yükseliş zamanını ölçmede kullanılan aletler ve bulgular



Şekil 4.10.: Spektrometrenin kalibrasyon eğrisi

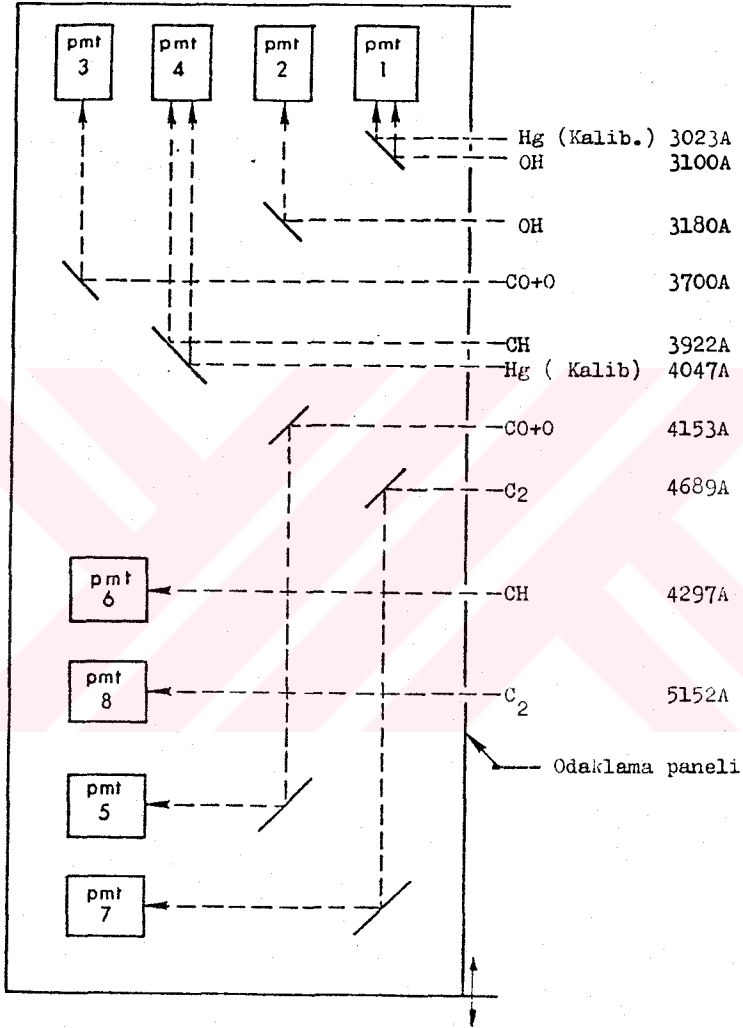


Şekil 4.11 : Spektrometrede dalga boyu kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.12: Çok renkli spektrometre (Mc Pherson Model 216-1)

Çok renkli spektrometrenin giriş deliği eksenini (M_3) aynası yardımıyla şok tüpünün orta eksenine odaklanmıştır. Bu aynanın fokus uzunluğu 14.7 cm.dir. Kendi eksenini etrafında dönebilme imkânı ile referans ışık kaynağını spektrometrenin giriş deliğine odaklayabilmektedir. Referans ışık kaynağı Amerikan Standart Enstitüsü tarafından değişik akımlarda alınan spektral radyasyona (Wat/cm^2) göre kalibre edilmiştir. Maksimum işletme akımı 35 amperdir. Kalibrasyon her bir şok deneyinden sonra tekrarlanır. Kalibrasyon için ışık kaynağı olarak düşük basınçlı civalı lamba kullanıldı. Bu lambadan alınan ışık 4 nolu kalibrasyon deliğinden geçirildi ve oradan da fotomultipliere verildi. Işık ağı yavaş yavaş döndürülerek ossiloskoptan yüksek bir sinyal alınincaya kadar bu işleme devam edildi. Şok dalgası ile yüksek sıcaklığa getirilen gazın radyasyon enerjilerinin zamana bağlı değişimi (değişik dalga boyları için) ossiloskoptan alınan görüntülerden elde edildi. Ossiloskopun ilk kayda geçişi şok tüp üzerindeki 1 numaralı ısı transfer elementinden alınan uyarı sinyali ve gecikme zamanı diğer bir ossiloskoptan sağlanmak suretiyle yapıldı. Fotomultipler devresindeki response zamanı (atalet zamanı) kullanılan devre direncine bağlı olmakla beraber yapılan ölçmelerde $20 \cdot 10^{-9}$ saniyeden daha küçüktür. Şoktan sonra gazların radyasyon enerji fuluksları giriş deliklerinden geçerek ve oradan da kendi foto multiplierlerine girmektedir (Şekil 4.13) , Her bir fotomultipliere giren ışık enerjisinin maksimum değerini elde etmek için M_3 aynası döndürüldü. Bu işlemde tungusten ışık kaynağı ve bu ışık kaynağını belirli periyotta söndürücü mekaniksel kesiciden yararlanıldı. Fotomultiplerin her biri incelenirken diğerlerine giren ışık körletildi ve böylece fotomultipliere düşen ışık miktarı maksimum değere getirildi. Buradan alınan sinyal bir amflikatör devresine ve oradan da ossiloskopa verildi.



Şekil 4.13: Çok renkli spektrometrede fotomultiplier'lerin pozisyonları

4.5. FORMALDEHİT'İN HAZIRLANMASI

Formaldehit paraformaldehit'den (Mallinckrodt, organic reagent grade) Spence and Wild (25) metoduna göre Şekil 4.14'de görülen distilasyon ünitelerinde hazırlandı. Hazırlanma prosesleri aşağıdaki şekilde yapıldı.

A- Havanın paraformaldehitten arıtılması:

1) Paraformaldehit oda sıcaklığında vakum pompası (RF) ile en az 12 saat, 30 mikron vakuma gelinceye kadar havası boşaltıldı. Bu durumda (K), (G) valfları kapalı, diğerleri açık.

2) Difüzyon pompası vakum pompası ile birlikte devreye girerek takriben 2 saat boşaltma işlemine tabi tutulur. İyon skalasında $\sim 10^{-5}$ değerleri okununcaya kadar devam edilir.

3) Isıtma yağı 140°C kadar ısıtılır. Bu esnada (PF) damıtma sütunu yağ içerisine batırılmaz.

4) Cam borular ve damıtma sütunları bir bunzen alevi ile ısıtılır.

B- Birinci damıtma:

1) Vakum pompası devreye sokulur.

2) (PF) sütunu yağ banyosuna daldırılır. K, G valfları kapalı diğerleri de açık pozisyonundadır. Buradaki işlemde difüzyon pompası kullanılmaz. Aksi taktirde (CH_2O) buharı difüzyon pompasının yağı ile reaksiyona girer.

3) Cam damıtma cihazı bunzen alevi ile 2 dakika ısıtılır. Daha sonra CO_2 + Aseton karışım banyosu 1 nolu sütun için, sıvı nitrojen banyosu da 2 nolu sütun için hazırlanır.

4) Hazırlanan banyolar ait olduğu sütuna yerleştirildikten sonra D valfı kapanır. Böylece K, D, G valfları kapalı konumdadır.

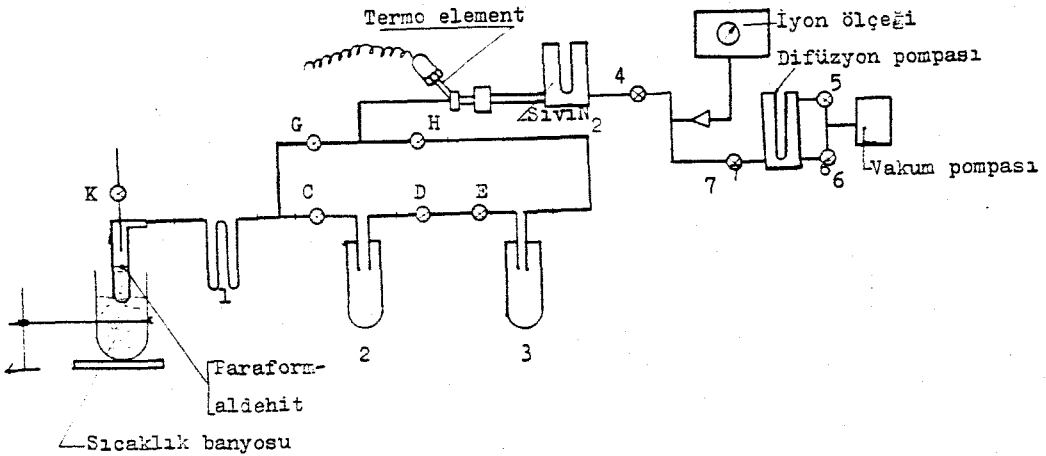
5) (CH_2O) 2 nolu sütuna takriben 2 saat damıtılır. Distilasyonun sonuna doğru yağ banyosu sıcaklığı 150°C kadar yükseltilir.

6) 5 nolu işlem yapılırken, 3 nolu damıtma sütunu da difüzyon pompası ile iyon ölçeğinde ($10 \div 5$) e gelinceye kadar boşaltılır.

C- İkinci damıtma:

1) Birinci sütundaki formaldehit tamamen buharlaştıktan sonra C valf kapatılır. (PF) sütunu soğumaya terk edilir. K valfı yavaş yavaş açılır ve 1 nolu sütun devreden çıkartılır. Kalan uç, cam tıpa ile kapatılır. F valfı kapatılırken Vakum Pompası (RP) GC üzerinden ve daha sonra difüzyon pompası ile boşaltma işlemine tabi tutulur.

2) S-ğuk banyonun yerleri değiştirilir. 3 nolu sütuna sıvı nitrojen banyo, 2 nolu sütuna da CO_2 /Aseton banyo yerleştirilir. (D) valfı açılır, 2 numaralı sütundan 3 numaralı sütuna 2 saat damıtma yapılır. Bu işlemlerden sonra (CH_2O) 3 nolu sütunla birlikte sıvı nitrojen içerisinde muhafaza edilir.



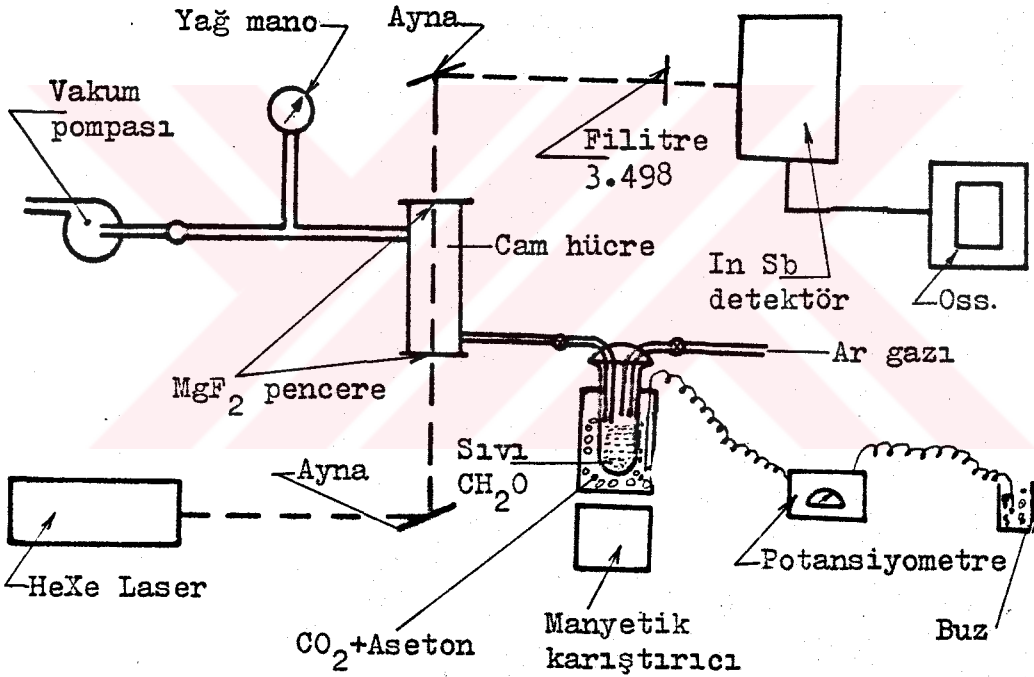
Şekil 4.14: Formaldehit damıtma işlemi ve kullanılan aletler

BÖLÜM 5

DENEYSEL İŞLEMLER

5.1. BAŞLANGIÇ (CH_2O) KONSANTRASYONUNUN BELİRTİLMESİ

Her bir deneyden önce oda sıcaklığında (300°K) ki CH_2O konsantrasyonu, $3.508\ \mu\text{m}$ Laser ışık radyasyonunun absorpsiyonundan yararlanılarak hesaplandı. Bu işlem için kullanılan deney düzeni Şekil 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.1: Başlangıç CH_2O konsantrasyonunun ölçülmesinde kullanılan aletler

Bu ölçmelerde $2.50\ \text{cm}^\phi$ da üç değişik uzunlukta cam absorpsiyon hücresi kullanıldı.

1) $0.06 \leq P \leq 0.87\ \text{atm.}$ için $l = 1.07\ \text{cm.}$ lik hücre ve Magnezyumfulorid'den (MgF_2) yapılmış pencere

2) $0.38 \leq P \leq 0.83$ atm. basınçta $l = 7.34$ cm. uzunluğunda cam hücre ve yine aynı şekilde MgF_2 pencere.

3) $1.4 \cdot 10^{-4} \leq P \leq 1.6 \cdot 10^{-3}$ atm. lik basınç için 75.06 cm. uzunluğunda cam hücre ve kalsiyum floraid (CaF_2) pencere kullanıldı. Bu basınç değerlerini çok sıhhatli bir şekilde ölçmek için sisteme yerleştirilen yağ manometresinde 14.9 mm. yağ (octoil-oil) sütunu 1 mm. Hg sütunu basıncına eşittir. CO_2 ve aseton karışımı banyo sıcaklığını kaydetmek için kullanılan Potansimetre'ye bağlı termoeleman teli Demir + Bakır ÷ Nikel malzemesinden yapılmıştır (Omega Engineering Inc. A.8). Kullanılan diğer aletlere ait detaylı bilgiler Bölüm 4'de verilmiştir.

5.2. DENEYİN YAPILIŞI

Formaldehit paraformaldehitten (Mallinckrodt, organic reagent grade) Spence and Wild (25) metoduna göre elde edildi. Elde ediliş şekli bölüm 4.5'de verilmiştir.

İşlemlere başlamadan evvel absorbsiyon hücresi ve bağlantılar 5×10^{-6} torr basınca kadar boşaltıldı. (He-Xe) Gaz Laser aygıtının istenilen performansta çalışabilmesi için de aygıt içerisine % 98 helyum (He) 3 1/2 torr basıncında, % 2 Zenion (Xe) 1.5 torr basıncında gaz karışımları ile dolduruldu. Laserden çıkan ışın enerjisi maksimum olacak şekilde, I akımı değiştirilerek ayarlandı. Cam hücre gazla doldurulmadan önce Laser ışını bu hücreden geçirilir. Ossiloskop ekranında alınan (V_0) sinyali polaroid kamera tarafından filme alındı. CH_2O 'nun spektral absorbsiyon katsayısı eğrisindeki doğal genişlemenin tayini için de cam hücre; CO_2 + aseton banyosu içerisine yerleştirilmiş olan saf sıvı CH_2O ile istenilen basınçta dolduruldu. Daha sonra alınan sinyaller değerlendirildi. Yabancı gaz molekülleri tarafından meydana gelen genişlemenin (Lorentz) genişlemesi) değerlendirilmesinde de, argon (Matheron Matheson prade) ve nitrojen oksit (N_2O) veya bunların karışımı

Argon içerisinde % 2 N₂O sıvı formaldehit sütunu içerisine verildi.

HeXe Laser ışınından gelen 3.508 μ luk radyasyon cam absorbsiyon hücresinden geçirilerek oradan da sıvı nitrojenle soğutulan In Sb detektörü üzerine düşürüldü. Detektörden alınan sinyal ossiloskopa ve buradan alınan sinyal V (Volt) olup. Spektral absorbsiyon katsayısı $K_{|\xi|}$

$$V = V_0 e^{(-K_{|\xi|} P_F l)} \quad \text{denkleminde hesap edildi.}$$

Bölüm 2.3'de verilen Voigt denklemine göre absorbsiyon katsayısı

$$K_{|\xi|} = K' \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (\xi - y)^2} dy \quad \text{dir.} \quad (5.1)$$

bu denklemde

$$K' = (S/\omega_0) (mc^2/2\pi KT)^{1/2} = (S/b_0) \sqrt{\ln^2/\pi}$$

$$b_0 = (2KT \ln^2/mc^2)^{1/2} \omega_0$$

$$a = b_c \sqrt{\ln^2} / b_D$$

$$b_c = b_{CF} P$$

$$\xi = [(\omega - \omega_0)/\omega_0] (mc^2/2KT)^{1/2} = (\Delta\omega/b_D) \sqrt{\ln^2}$$

Bu denklemde

K': maksimum absorbsiyon katsayısı

S : absorbsiyon eğri şiddeti ($\text{cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1}$)

b₀: Doppler genişlemesi ($\text{cm}^{-1} \text{ atm.}^{-1}$)

a : Voigt parametresi

b_c: Lorentz veya çarpışma genişlemesi ($\text{cm}^{-1} \text{ atm.}^{-1}$)

ξ = eğri görünüm katsayısı

$\omega = \frac{1}{\lambda}$ dalga numarası

300 °K sıcaklıktaki Doppler yarı genişliği

$$b_D = \left(\frac{2KT \ln 2}{mc^2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \omega_0$$

$$\omega_0 = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{3,508 \cdot 10^{-4}} = 2850 \cdot 627 \text{ cm}^{-1}$$

$$K = \frac{R_0}{N} \text{ Boltzman katsayısı, } 1.3803 \times 10^{-16} \text{ erg } ^\circ\text{K}$$

$$R_0 : \text{Molar gaz sabiti} = 8,3166 \times 10^7 \text{ [erg/mole } ^\circ\text{K]}$$

$$N : \text{Avogadro sayısı} = 6,0254 \times 10^{23} \text{ [mole}^{-1}\text{]}$$

$$C : \text{Işık hızı} = 2.997925 \cdot 10^{10} \text{ [cm/san.]}$$

$$b_D = \left(\frac{2 \frac{R_0}{N} \ln 2 T}{\frac{mc^2}{N}} \right)^{\frac{1}{2}} \omega_0$$

değerler yerine konulur ve gerekli kısaltmalar yapılırsa

$$b_D = 3.226 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{T}{m \cdot 10}} \text{ elde edilir.}$$

300 °K de formaldehit için Doppler yarı genişliği

$$b_D = 3.226 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{300}{30 \cdot 10}} = 3.226 \times 10^{-3} \text{ (cm}^{-1} \text{ atm.}^{-1}\text{)}$$

elde edilir.

Formaldehit için Lorentz genişliği veya atomların çarpışmasından meydana gelen genişlemede $b_{C,F}^0$ aşağıdaki şekilde hesaplanır.

a Voigt parametresi $a \leq 0,43$ ve $P \leq 1/300$ (atm.)
şartında

$$a = b_c \sqrt{\ln 2} / b_D \rightarrow b_c = \frac{a \cdot b_D}{\sqrt{\ln 2}} \quad b_c = b_{cF}^0 \quad P \text{ den}$$

$$b_{cF}^0 = \frac{a \cdot b_D}{\sqrt{\ln 2}} \frac{1}{P}$$

yukarıdaki değerler yerine yazılınca

$$b_{cF}^0 = \frac{0,43 \cdot 3,226 \times 10^{-3}}{\sqrt{\ln 2}} \cdot 300 = 0,50 \quad (\text{cm}^{-1} \text{ atm.}^{-1})$$

$$b_D = 3,226 \times 10^{-3} \sqrt{\frac{T}{300}} = 3,226 \times 10^{-3} \quad (\text{cm}^{-1} \text{ atm.}^{-1})$$

$$a = \frac{b_c}{b_D} \sqrt{\ln 2}$$

$$a \leq 0,43$$

$$P \leq 1/300 \text{ atm.}$$

$$b_c = b_{cF}^0 \cdot P$$

$$b_{cF}^0 = \frac{b_c}{P} = \frac{a \cdot b_D}{\sqrt{\ln 2}} \frac{1}{P} = \frac{0,43 \cdot 3,226 \times 10^{-3}}{\sqrt{\ln 2}} \cdot 300$$
$$= 0,50 \quad \text{cm}^{-1} \text{ atm.}^{-1}$$

$$v = v_0 e^{(-K_{|\xi|} P_F \cdot l)} \quad \text{denklemden}$$

$$\ln \frac{v}{v_0} = -K_{|\xi|} P_F \cdot l$$

$$\ln \frac{v_0}{v} / l = K_{|\xi|} \cdot P_F$$

l: Absorbsiyon hücresi uzunluğu

P_F : Formaldehit kısmi basıncı

$K_{|\xi|}$ deneysel olarak hesaplanır. Amaç $K_{|\xi|} / K'$ oranını elde etmektir. Denklem (5.1) den

$$\frac{K_{|\xi|}}{K'} = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{(-y^2)}}{a^2 + (\xi - y)^2} dy$$

$$a \leq 0,43$$

$$\xi = \frac{\Delta \omega}{b_D} \sqrt{\ln 2} \quad \text{yazılır.}$$

a'nın çok küçük değerleri için yukarıdaki integral asimtotik açınım yardımıyla tahmin edilir (Ref. 17, Denklem 4.41).

$$\begin{aligned} K_{|\xi|} / K' = & e^{(-\xi^2)} - \frac{2a}{\sqrt{\pi}} [1 - 2\xi F(\xi)] + a^2 (1 - 2\xi^2) e^{(-\xi^2)} \\ & - \frac{2a^2}{\sqrt{\pi}} \left[\frac{2}{3} (1 - \xi^2) - 2\xi (1 - \frac{2}{3} \xi^2) F(\xi) \right] \end{aligned} \quad (5.2)$$

Burada

$$F(\xi) = \int_0^{\xi} e^{(-x^2)} dx$$

çok küçük basınçlar için eşitliğin ilk üç terimi kullanılabılır ve

$$\lim_{p \rightarrow 0} a = 0$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{K_{|\xi|}}{K'} = K' \exp(-\xi^2)$$

$$\lim_{p \rightarrow 0} (-d K_{|\xi|} / dp) = - (2K' b_{CF}^0 / b_D) \sqrt{\ln 2 / \pi} [1 - 2\xi F(\xi)]$$

$$p = p_{\max.} \quad \text{da}$$

$K_{|\xi|}$ nin maksimum değeri $K_{|\xi| \max.}$ dır. Buradan

$$K' (b_{CF}^0/b_D)^2 (\ln 2) (1-2\xi^2) e^{(-\xi^2)} \approx - (1/2 P_{max}) \lim_{p \rightarrow 0}$$

$$(dK_{|\xi|}/dp)$$

ξ , K' ve b_{CF}^0 değerleri, deneysel yoldan elde edilen $K_{|\xi|} = f(P)$ nin değerlerinden ve aşağıdaki denklemlerden

$$\frac{- \frac{2}{\sqrt{\pi}} \{1 - 2 \xi F(\xi)\}^2}{[e^{(-\xi^2)}] \{ (1-2\xi^2) e^{(-\xi^2)} \}} = - 2 P_{max} \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (d K_{|\xi|}/dp)}{\lim_{p \rightarrow 0} K} \quad (5.3)$$

$$K' = \lim_{p \rightarrow 0} K_{|\xi|} / e^{(-\xi^2)} \quad (5.4)$$

$$b_{C,F}^0 = \frac{b_D}{\sqrt{\ln 2}} \frac{\lim_{p \rightarrow 0} (d P_{|\xi|}/dp)}{P' \left[- \frac{2}{\sqrt{\pi}} [1 - 2 \xi F(\xi)] \right]} \quad (5.5)$$

hesaplanabilir.

Tablo 5.1 (Ref. 26) ve denklem (5.3) (5.5) yardımı ile deneysel yoldan elde edilen $K_{|\xi|} = f(P)$ bağıntısından ξ ve daha sonra K' ve b_{CF}^0 değerleri tayin edilir. Elde edilen bu bulgulardan ve denklem 5.1'in değişik (a) ve (P) değerleri için $K_{|\xi|}$ elde edilir. Hesaplamalar teori ile deneysel bulgular arasında bir uyum sağlanıncaya kadar işlemlere devam edilir. Bulunan bu ξ değerinden

$$\xi = (\Delta\omega/b_D) \sqrt{\ln 2} \quad \text{eşitliği yazılır.}$$

Yukarıdaki bu eşitlikten $\Delta\omega$ hesap edilir.

$$a = b_C \sqrt{(\ln 2)} / b_D$$

$$b_C = b_{CF}^0 P \quad \text{değerlerinden } b_{CF}^0 \text{ bulunur.}$$

Tablo 5.1: $K|\xi|/K'$ değerinin hesaplanmasında kullanılan değişkenler (Ref. 17'dan)

ξ	$e^{-\xi^2}$	$-\frac{2}{\sqrt{\pi}}[1 - 2\xi F(\xi)]$	$(1 - 2\xi^2) e^{-\xi^2}$	$-\frac{2}{\sqrt{\pi}}[\frac{3}{2}(1 - \xi^2) - 2\xi(1 - \frac{3}{2}\xi^2)F(\xi)]$	$(\frac{1}{2} - 2\xi^2 + \frac{3}{2}\xi^4) e^{-\xi^2}$
0.0	+1.000 000	-1.128 38	+1.000 0	-0.752	+0.50
0.1	+0.990 050	-1.105 96	+0.970 2	-0.722	+0.48
0.2	+0.960 789	-1.040 48	+0.883 9	-0.637	+0.40
0.3	+0.913 931	-0.937 03	+0.749 4	-0.505	+0.30
0.4	+0.852 144	-0.803 46	+0.579 5	-0.342	+0.17
0.5	+0.778 801	-0.649 45	+0.389 4	-0.165	+0.03
0.6	+0.697 676	-0.485 52	+0.195 3	+0.007	-0.09
0.7	+0.612 626	-0.321 92	+0.012 3	+0.159	-0.20
0.8	+0.527 292	-0.167 72	-0.147 6	+0.280	-0.27
0.9	+0.444 858	-0.030 12	-0.275 8	+0.362	-0.30
1.0	+0.367 879	+0.085 94	-0.367 9	+0.405	-0.31
1.1	+0.298 197	+0.177 89	-0.423 4	+0.411	-0.28
1.2	+0.236 928	+0.245 37	-0.445 4	+0.386	-0.24
1.3	+0.184 520	+0.289 31	-0.439 2	+0.339	-0.18
1.4	+0.140 858	+0.313 94	-0.411 3	+0.280	-0.12
1.5	+0.105 399	+0.321 30	-0.368 9	+0.215	-0.07
1.6	+0.077 305	+0.315 73	-0.318 5	+0.153	-0.02
1.7	+0.055 576	+0.300 94	-0.265 7	+0.097	+0.02
1.8	+0.039 164	+0.280 27	-0.214 6	+0.051	+0.04
1.9	+0.027 052	+0.256 48	-0.168 3	+0.015	+0.05
2.0	+0.018 3156	+0.231 726	-0.128 21	-0.010 1	+0.058
2.1	+0.012 1552	+0.207 528	-0.095 05	-0.026 5	+0.056
2.2	+0.007 9071	+0.184 882	-0.068 63	-0.035 5	+0.051
2.3	+0.005 0418	+0.164 341	-0.048 30	-0.039 1	+0.043
2.4	+0.003 1511	+0.146 128	-0.033 15	-0.038 9	+0.035
2.5	+0.001 9305	+0.130 236	-0.022 20	-0.036 3	+0.027
2.6	+0.001 1592	+0.116 515	-0.014 51	-0.032 5	+0.020
2.7	+0.000 6823	+0.104 739	-0.009 27	-0.028 2	+0.015
2.8	+0.000 3937	+0.094 653	-0.005 78	-0.023 9	+0.010
2.9	+0.000 2226	+0.086 005	-0.003 52	-0.020 1	+0.007
3.0	+0.000 1234	+0.078 565	-0.002 10	-0.016 7	+0.005
3.1	+0.000 0671	+0.072 129	-0.001 22	-0.013 8	+0.003
3.2	+0.000 0357	+0.066 526	-0.000 70	-0.011 5	+0.002
3.3	+0.000 0186	+0.061 615	-0.000 39	-0.009 6	+0.001
3.4	+0.000 0095	+0.057 281	-0.000 21	-0.008 0	+0.001
3.5	+0.000 0048	+0.053 430	-0.000 11	-0.006 8	0.000
3.6	+0.000 0024	+0.049 988	-0.000 06	-0.005 8	0.000
3.7	+0.000 0011	+0.046 894	-0.000 03	-0.005 0	0.000
3.8	+0.000 0005	+0.044 098	-0.000 01	-0.004 3	0.000
3.9	+0.000 0002	+0.041 561	-0.000 01	-0.003 7	0.000
4.0	+0.000 0001	+0.039 250	-0.000 00	-0.003 3	0.000

$K' = S/b_D \sqrt{\ln 2/\pi}$ denkleminde (S) elde edilir.

Sonuç:

$$\Delta w = 5.04 \times 10^{-3} \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$b_{CF}^0 = 0.578 \quad (\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1})$$

$$S = 0.690 \quad (\text{cm}^{-2} \text{ atm}^{-1})$$

(5.1) nolu entegral HP-34C programlı hesap makinası ile çözülmüştür. Çözüm şekli ve program Ref. (47)de gösterilmiştir. Elde edilen değerler Şekil 5.2'deki grafik üzerinde gösterilmiştir.

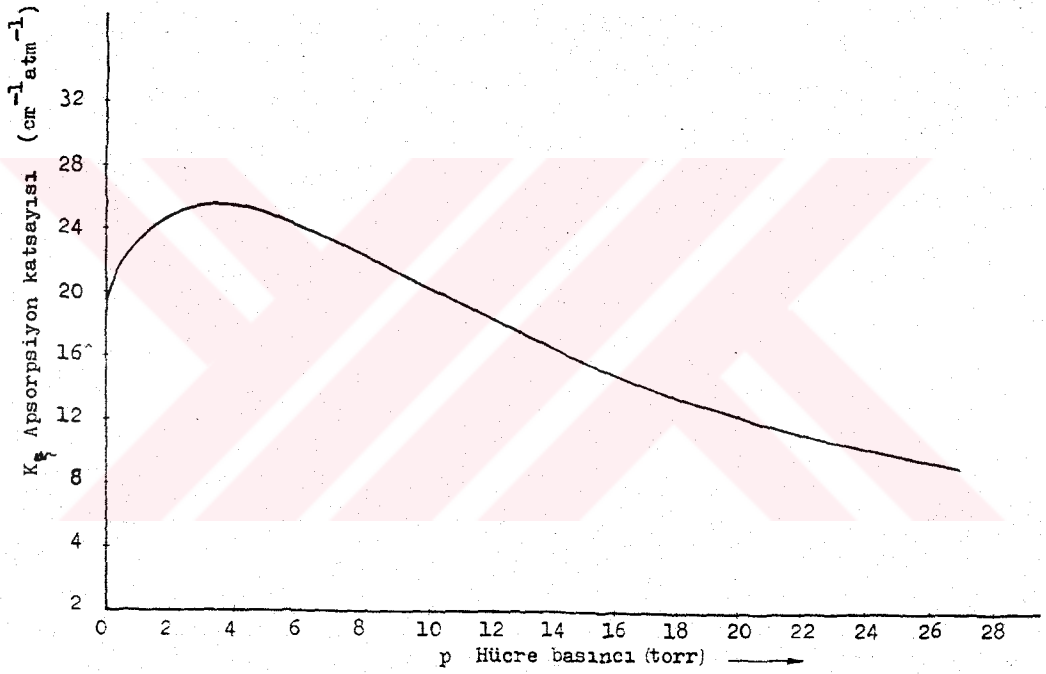
5.3. LORENTZ GENİŞLEMESİNİN TAYINI

P_F basıncında absorbe edici gazın P_I kısmi basıncında aynı ortamda yabancı gazlar (Ar, N_2O) tarafından spectral absorbsiyon katsayısında meydana gelecek genişleme denklem 5.1 ile daha önceden hesaplandığı gibi yapılır.

$$a = (b_{CF}^0 P_F + b_{CI}^0 P_I) \sqrt{\ln 2} / b_D \quad (5.6)$$

b_{CI}^0 parametresi ölçülen bir tek $K_{|\xi|}$ değeri ile belirtilebilir. Diğer taraftan değişik P_I ve P_F basınçlarında yapılan ölçmelerle ξ , K' ve b_{CF}^0 parametreleri bağımsız olarak da belirtilebilir.

Argon ve nitrojen oksit yabancı gaz olarak kullanılarak yapılan Lorentz genişlemesi deneyinde alınan değerler Şekil 5.3'de grafik üzerinde gösterilmiştir. Bu değerlerle birlikte Natural genişleme deneyinde bulunan Δw , b_{CF}^0 , ve S değerlerinin yardımı ile $b_{CAr}^0 = 0.0419 \quad (\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1})$ ve $b_{CN_2O}^0 = 0.106 \quad (\text{cm}^{-1} \text{ atm}^{-1})$ olarak bulundu. Elde edilen bu Δw , S, b_{CF}^0 ve b_{CAr}^0 veya $b_{CN_2O}^0$ değerleri denklem (5.1) de yerine konulup $K_{|\xi|} P_F$ basıncının fonksiyonu olarak



Şekil 5.2: 300 °K de (CH_2O) nun doğal genişlemede absorpsiyon katsayısının basınca göre değişimi

Şekil 5.3'de eğri ile gösterilmektedir. Bu şekil aynı zamanda $K_{|\xi|}$, argon içinde % 2 N_2O karışımı yabancı gaz olarak da kullanılıp yapılan deney ve sonuçları da göstermektedir. CH_2O , Ar ve N_2O karışımı için 1 nolu denklemde geçen absorpsiyon katsayısı eğri parametresi a (atm.)

$$a = \frac{X_F b_{CF}^0 + X_{Ar} b_{C,Ar}^0 + X_{N_2O} b_{C,N_2O}^0}{b_D} \sqrt{(\ln 2) P} \quad (5.9)$$

denklemini ile hesaplanır.

Bu denklemde X_F , X_{Ar} , X_{N_2O} sırasıyla CH_2O , Ar ve N_2O nun, konsantrasyonunu gösterir. P hücre içindeki karışım toplam basıncını ifade eder.

$b_{C,Ar}^0 \approx b_{C,N_2O}^0 \equiv b_{CI}^0$ kabulü ile (26) 5.9 nolu denklem

$$a = \frac{X_F b_{CF}^0 + (1-X_F) b_{CI}^0}{b_D} \sqrt{\ln 2} P \quad (\text{atm.})$$

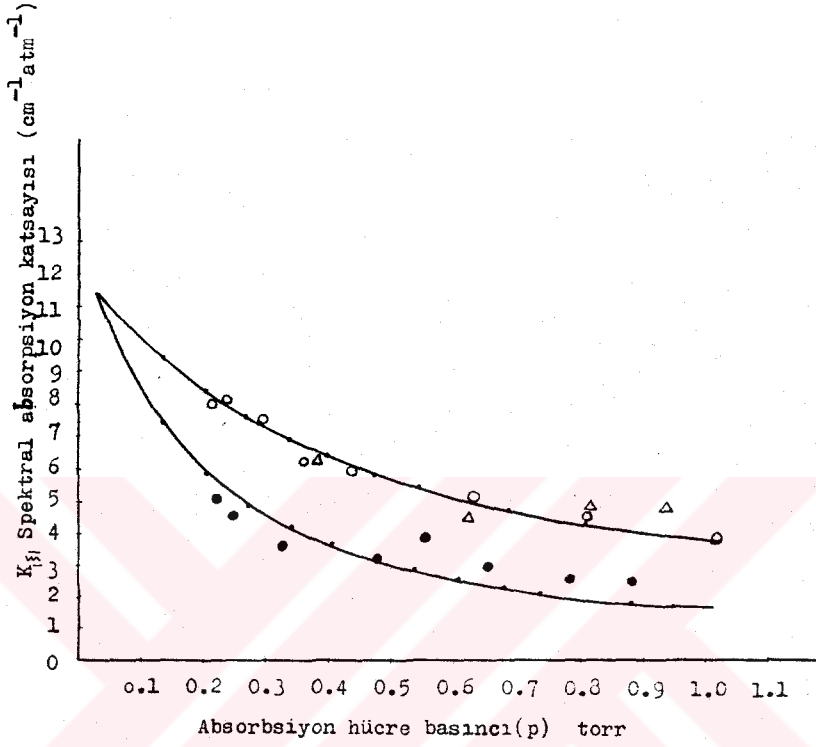
şeklinde yazılır.

Absorpsiyon deneyinde uygulanan $V = V_0 e^{(-K_{|\xi|} P_F l)}$ denkleminde formaldehitin kısmi basıncı $P_F = X_F P$ ile gösterilebilir. Burada X_F formaldehitin konsantrasyonu olup ve yukarıdaki denklemin logaritması alınırsa

$$X_F \cdot K_{|\xi|} = - \ln (V/V_0) / P.l \quad \text{elde edilir.}$$

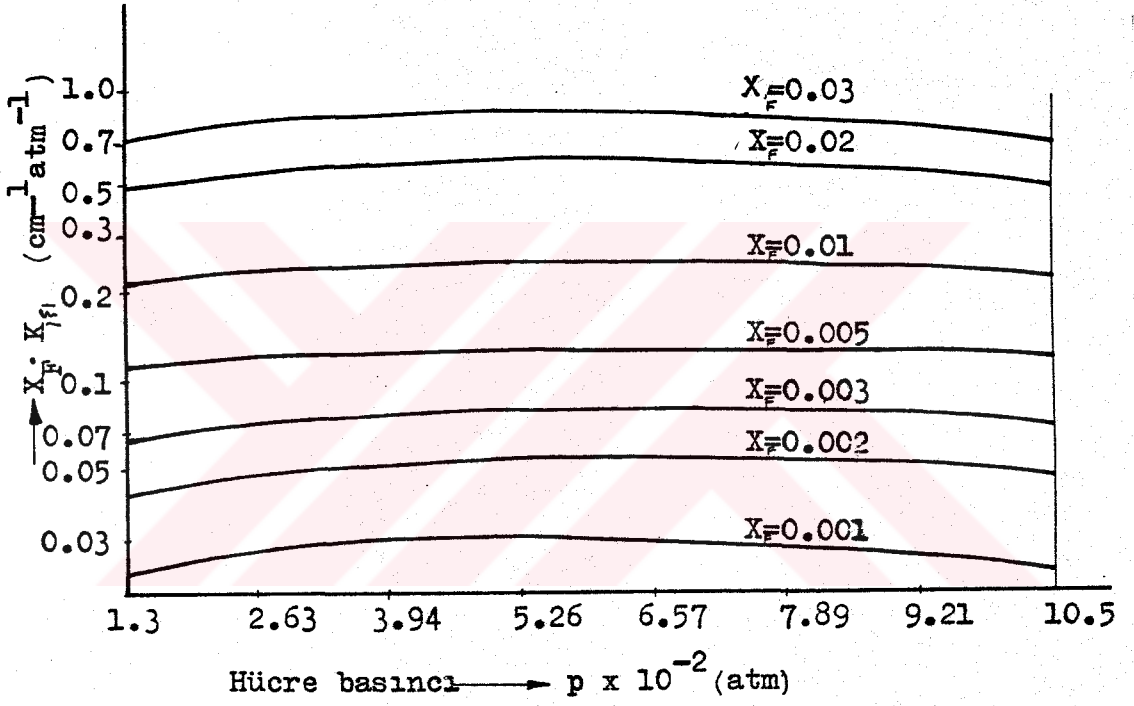
$$l = 7.861 \text{ cm.}$$

X_F in belirtilmesi için en uygun metot $X_F \cdot K_{|\xi|}$, P basıncının fonksiyonu olarak değişik X_F ler için Şekil 5.4' de görüldüğü gibi grafik üzerine götürülür.



Şekil 5.3: (CH₂O) için Lorentz genişleme deneyinde N₂O ve Argon yabancı gaz olarak alınıp elde edilen absorpsiyon katsayısının bu yabancı gaz basıncına göre değişimi

- O Ar
● N₂O
Δ % 2 N₂O-Argon karışımı
- Denklem (5.1) kullanılarak elde edilen



Şekil 5.4: CH_2O ve Argon karışımının $X_F \cdot K_l$ spektral absorpsiyon katsayısının P basıncına göre değişimi

5.4. ABSORBSİYON KATSAYISININ SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

300 °K sıcaklıkta S absorbsiyon eğri şiddeti 0.69 cm⁻² atm.⁻¹ olarak bulunur. Eğer bu değer 800 °K'de araştırılırsaydı bu taktirde $S(T) = S^0(T_0/T)^{5/2}$ olacaktır (27).

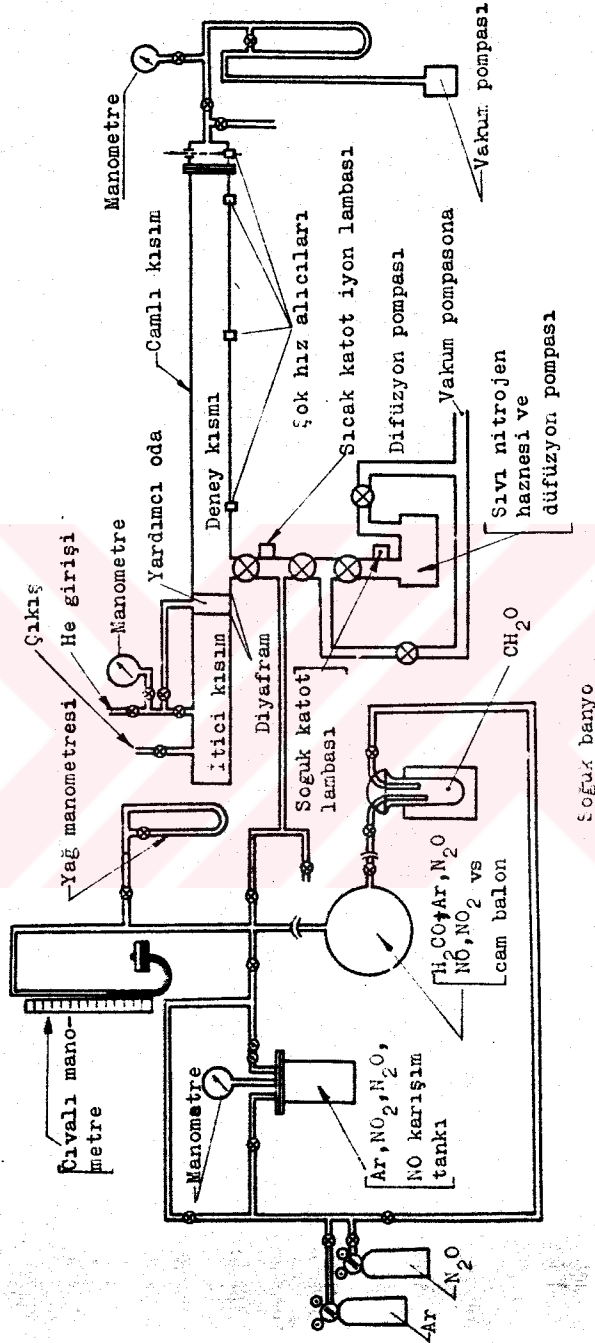
$$s_{(800)} = 0.69 \left(\frac{300}{800}\right)^{5/2} = 0.059 \text{ cm}^{-2} \text{ atm.}^{-1}$$

Buna göre deneysel olarak bulunan absorbsiyon katsayısı yukarıdaki değer in iki katından fazla olup aynı zamanda basıncın bir fonksiyonu olmaktadır.

Be deneyde kullanılan formaldehit yine aynı şekilde bölüm 4'de gösterildiği şekilde hazırlandı. Argon şekil 5.5' de görüldüğü gibi sıvı formaldehit içerisine enjeksiyonu yapıldı. Her iki gazın daha sonra cam balon içerisinde karışımı sağlandı ve buradan da şok tüpün deney kısmı tarafına istenen basınçta dolduruldu. Şok tüp ile ilgili gerekli aletler Bölüm 4'de etraflıca verilmiştir. $3.508 \mu\text{m} = 3.508 \times 10^{-4} \text{ cm}$ dalga boyundaki He Xe laser radyasyonu şok tüpünün gözetleme penceresine yönlendirildi. Radyasyonun zamana göre değişimi de daha şok pencereye varmadan kısa bir süre önce kaydedilmeye başlandı. CH₂O tarafından yapılan absorbsiyon, başlangıç şartları (T₁ ve P₁), normal şok şartları için (T₂ ve P₂) ve yansıyan şok şartları için de (T₅ ve P₅) değerlerine göre hesaplandı.

Formaldehitin başlangıç şartları için (T₁, P₁) konsantrasyon tayini bir evvelki bahiste hesap şekli ve yöntemi verildi. S absorbsiyon eğri şiddeti de, normal ve yansıyan şokun gözlem penceresini geçtikten sonra elde edilen absorbsiyon ve aşağıdaki bağıntıdan hesaplanır;

$$S = b_D \sqrt{\frac{\pi}{300 \ln 2}} \cdot \frac{K_{191}}{U(\xi, a)} \sqrt{T} \quad (5.10)$$



Şekil 5.5: Absorbsiyon katsayısının sıcaklığa bağlı deneyinde (CH_2O) nun şok tüpüne verilmiş düzeni

burada $K_{|\xi|} = \ln (V_0/V) / X_F P l$ dir.

V_0 : Tüp içerisinde CH_2O bulunmadığı zaman ossiloskoptan alınan sinyal (Volt)

V : Tüp içerisinde $X_F P$ kısmi basıncında CH_2O olması halinde ossiloskoptan alınan sinyal (Volt)

l ; radyasyon uzunluğudur. $u(\xi, a)$ Voigt Fonksiyonudur.

$$U(\xi, a) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (\xi - y)^2} dy$$

$$\xi = (\sqrt{300 \ln 2} \Delta\omega / b_D^0) (1/\sqrt{T})$$

$\Delta\omega$: Absorbsiyon çizgisinin, laser çizgisinden itibaren değişimi

$$a = (300 \sqrt{\ln 2} / b_D^0) [b_{C,F}^0 X_F + b_{C,Ar}^0 (1 - X_F)] (P/T)$$

$b_{C,F}^0$: 300 °K de ve 1 atm. de CH_2O natural yarı genişleme

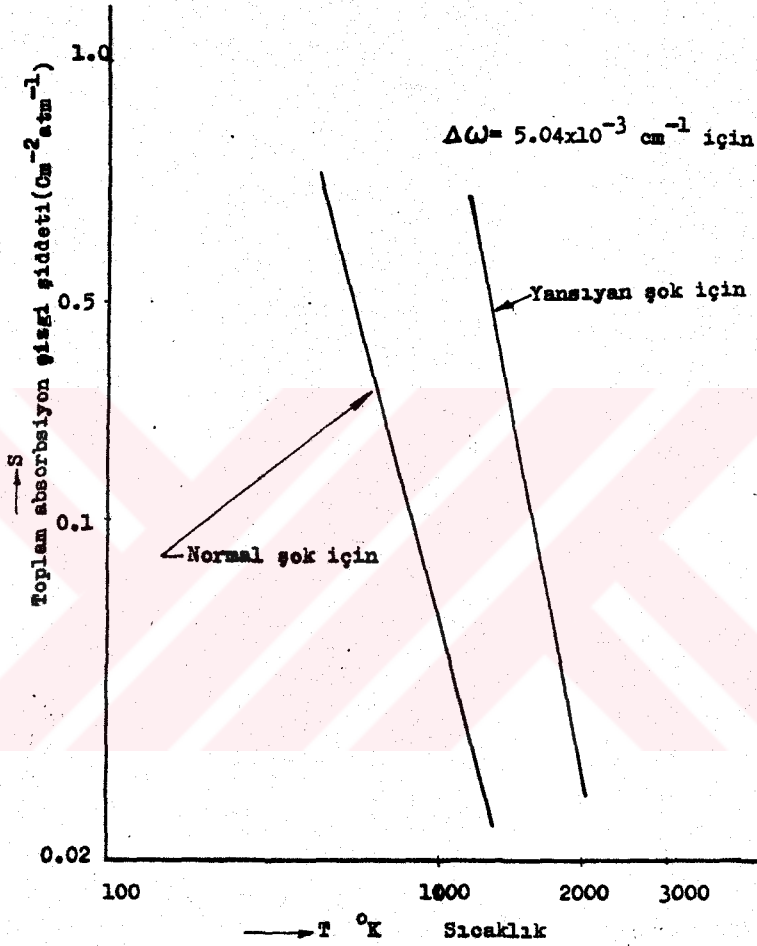
$b_{C,Ar}^0$: 300 °K de ve 1 atm. de Argon gazı tarafından yapılan Lorentz yarı genişlemesi

b_D^0 : 300 °K de Doppler yarı genişlemesi

X_F : CH_2O nun başlangıç basıncı ve sıcaklıklardaki (P, T) konsantrasyonudur.

$b_{C,F}^0$ ve b_C^0 , Ar daha önce tesbit edildi.

Deneyssel olarak ölçülen V_0, V, T değerlerinden ve 5-1 nolu denklem ile $\Delta\omega = 5.04 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ kabulü ile hesaplanan S değerinin T sıcaklığına bağlı değeri Şekil (5.6)da verilmiştir. Bu şekilden açıkça görüleceği üzere, yansıyan şok şartlarında ve denklem (5.10) yardımı ile hesaplanan (S)



Şekil 5.6: (S) toplam çizgi şiddetinin sıcaklığa göre değişimi. Hesaplama $\Delta\omega = 5.04 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ve denklem 5.1 yardımı ile hesaplanmıştır.

değerleri Normal şok şartları için hesaplanan değerlerin üzerine düşmemektedir. Bununla beraber oda sıcaklığındaki ölçmelerde yapılan kabullerle de bir uyum sağlanamamıştır. Eğer (S) nin değerleri normal şok ve yansıyan şok durumundaki kısmi basınçlarına bölündüğü zaman elde edilen sonuç nispeten birbirine yakındır.

(S)ın basınca olan bağıllılığının hesaplanması için de 300 °K nin üzerindeki sıcaklıklarda elde edilen değerlerden yapılmıştır.

$K_{|\xi|} = \ln(V_0/V)/X_F P$ laboratuvarında değişik sıcaklıklarda ölçülür. Elde edilen bu değerlerden

$$K_{|\xi|}/P [b_{C,F}^0 X_F + b_{C,Ar}^0 (1-X_F)] = K_{\xi}/(\sum_i b_i X_{iP})$$

oranı teşkil edilir. Elde edilen bu bulgular Şekil 5.7'de sıcaklığa bağlı olarak noktalanır. Yukarıdaki denklem en az kare regrasyonuna (29) göre bir doğru denklemi için çözersek $732 \leq T \leq 1624$ °K için

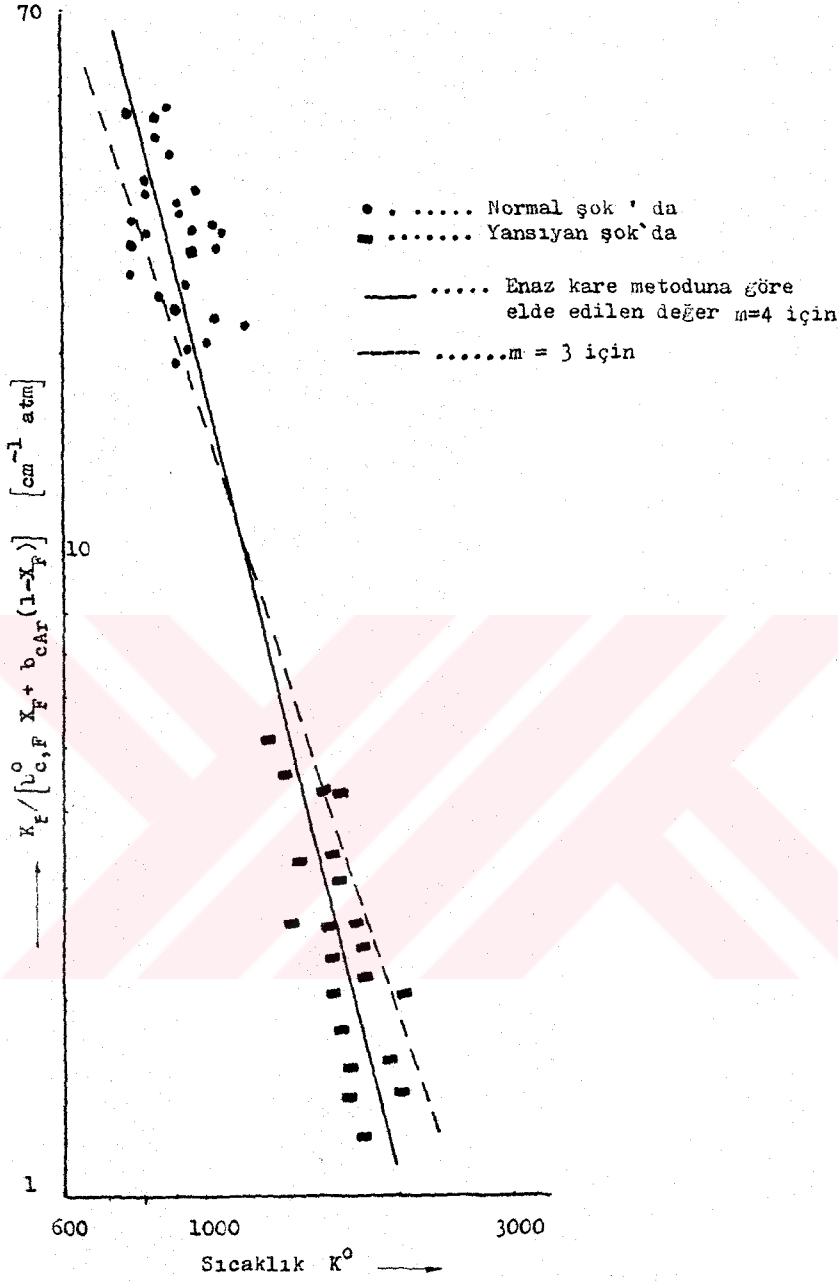
$$K / (\sum_i b_i X_{iP}) = A(T_0/T)^m$$

$$A = 2.29 \times 10^3 \quad (\text{atm.}^{-1})$$

$$m = 4.14 \quad (\mp 3.1 \%) \quad \text{elde edilir.}$$

5.5. ABSORPSİYON KATSAYISININ EMİSSİYON DEĞERLERİ İLE ÖLÇÜLMESİ

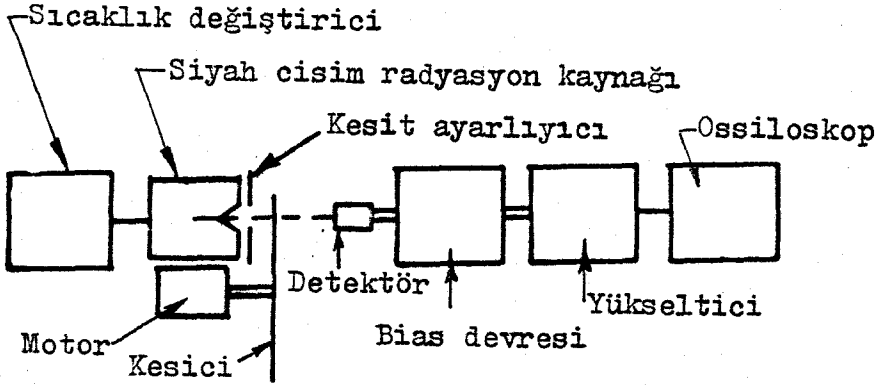
CH₂O konsantrasyonu bir önceki deneylerde gerek oda sıcaklığında cam hücre ile ve gerekse yüksek sıcaklıklarda şok tüp ve 3.508 µ He Xe laser ışını kullanarak spektral absorpsiyon katsayısı $K_{|\xi|}$ nin ölçülmesi yardımı ile hesap edildi. Aynı şekilde (CH₂O) konsantrasyonu emissiyon verileri yardımı ile hesaplanmasında 3.5 µ dalga boyunda ve sıcaklığa bağlı olarak yayılan enerjinin kaydından yararlanıp $K_{3.5 \mu}$ absorpsiyon katsayısı tayin edildikten sonra CH₂O



Şekil 5.7: $[K_{\xi} / P [b_{c,F}^0 X_F + b_{c,Ar} (1-X_F)]]$ değerinin sıcaklığa göre değişimi

- Normal şok için
- Yansıyan şok için
- m = 4 için
- - - m = 3 için

konsantrasyon belirtilebilir. Mutlak kalibrasyon için aşağıda Şekil 5.8'de görülen aletler kullanılmıştır.



Şekil 5.8: Emisyon enerjisinin kaydedilmesinde kullanılan aletler ve yerleştiriliş tarzı

Emisyon ölçmelerinde ortalama Spektral absorpsiyon katsayısı $\bar{K}_\xi$ $\lambda = 3,5 \mu\text{m}$ da $\bar{K}_{3.5 \mu}$ olarak tariflenir (27). Aletlerin kalibrasyonunda

$$\bar{K}_{3.5 \mu} = \frac{-\ln \left[1 - \frac{I}{KB^0(\lambda T)} \right]}{X_{F,O} P l} \quad (5.11)$$

formülü gözönüne alınır. Bu formülde I şok geçtikten sonra, osiloskoptan alınan emisyon sinyal şiddeti (volt)dur.

$B^0(\lambda, T)$: Siyah cisim fonksiyonu olup $\lambda = 3.5 \mu$ tayin edilir.

$\begin{pmatrix} T = T_2 \\ P = P_2 \end{pmatrix}$ Normal şok şartlarındaki sıcaklık ve basınçtır.

$\begin{pmatrix} T = T_5 \\ P = P_5 \end{pmatrix}$ Yansıyan şok şartlarındaki sıcaklık ve basınçtır.

$X_{F,O}$: Oda sıcaklığında formaldehit konsantrasyonu

l : Optiksel ışık mesafesi (cm)

K: Aletlerin kalibrasyon faktörüdür.

$K = I^O / B^O (\lambda, T)$ denklemi ile her deneyde tespit edilir.

I^O : Kalibrasyon sinyal şiddeti (Volt)

$B^O_{(\lambda, T)}$: Siyah cisim fonksiyonu her sıcaklıkta tayin edilmiştir. Örnek olarak

$$B^O_{(\lambda, T)} = \frac{1}{\pi} \cdot R^O_W = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{2\pi hc^2 \omega^3}{e^{\frac{hc}{R T}} - 1} = \frac{2 hc^2 \omega^3}{e^{\frac{hc}{R T}} - 1} \quad (5.12)$$

$$\omega = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{3.5 \times 10^{-4}} = 2857.14 \quad (\text{cm}^{-1})$$

$$c = 2.998 \times (10)^{10} \quad \text{cm. san}^{-1}$$

$$h = 6.6238 \times (10)^{-27} \quad \text{erg. san.}$$

$$R = 1.38 \times 10^{-16} \quad \text{erg/}^{\circ}\text{K}$$

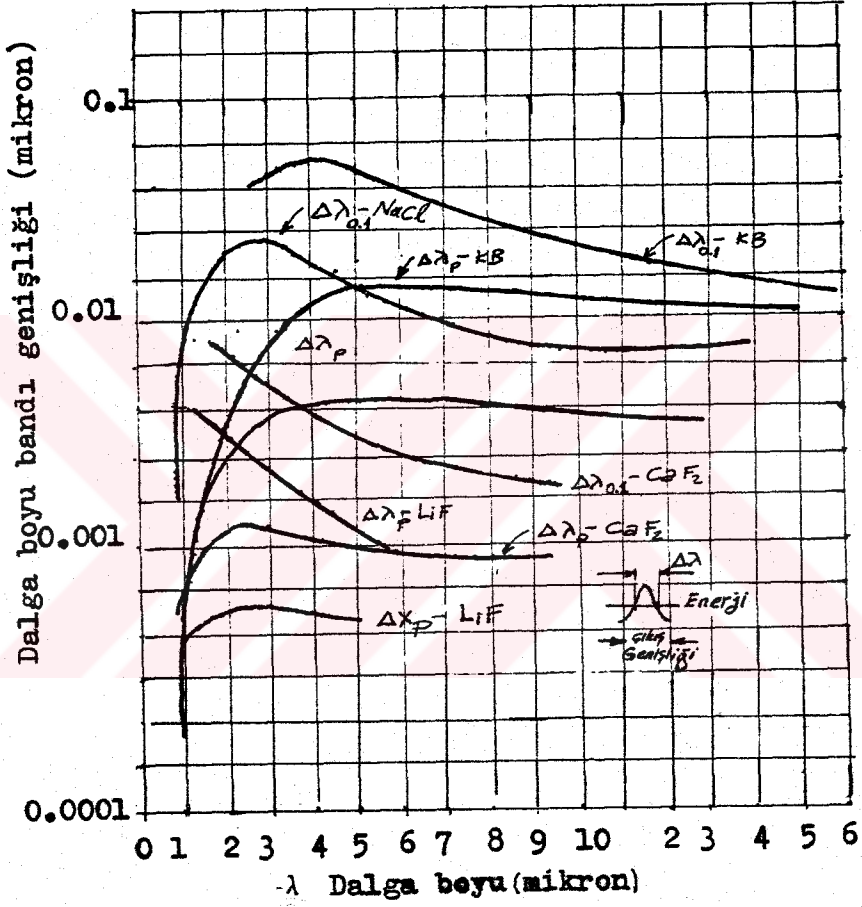
$$\begin{aligned} 2 c^2 h &= 2(2998 \times 10^{10})^2 \cdot 6.6238 \cdot 10^{-34} \\ &= 1.1906 \times 10^{-12} \left[\frac{\text{wat.cm}^2}{\text{Str}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{hc}{R} &= \frac{6.6238 \times 10^{-27}}{1.38 \times 10^{-16}} \cdot 2.998 \times 10^{10} = 1.439 \quad (\text{cm } ^{\circ}\text{K}) \\ &\approx 1.44 \quad (\text{cm } ^{\circ}\text{K}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B^O_{(\lambda, T)} &= \frac{1.1906 \times 10^{-12} \times (2857.14)^3}{e^{\left[\frac{1.44 \times (2857.14)}{2000} \right]} - 1} = 4.1 \times 10^{-3} \dots \\ &\quad \left[\frac{\text{w}}{\text{Str cm}^2 \text{ cm}^{-1}} \right] \end{aligned}$$

CH_2O için spetral aralık $\Delta\lambda(\mu)$ Şekil 5.9 yardımı ile

$$\Delta\lambda = 2\left[\Delta\lambda_p + \Delta\lambda_{0,1} \frac{SW}{0,1}\right] \quad \text{formülü ile hesap edilir(28)}$$



Şekil 5.9: Spektrometrede çeşitli prizmalar için band genişliğinin dalga boyuna göre değişimi (Ref. 28'den)

$\Delta\lambda_p = 0.0017 \mu$	NaCl prizma için spektral aralık
$\Delta\lambda_{0.1} = 0.026 \mu$	Spektrometre için yarı enerjide spektral aralık
SW = 0.5 mm.	3.5 da radyasyon ısının geçtiği aralık

Yukarıdaki formülden

$$\Delta\lambda = 0.039 \mu \text{ bulunur.}$$

Emisyon deneyinde hesaplanan $K_{3.5\mu}$ değeri Şekil 5.10' da sıcaklığa bağlı olarak değişimi gösterilmiştir. Elde edilen noktalar en az kare regrasyonu sayesinde $K_{3.5\mu} = 1.64 \times 10^4 \times (T)^{-1.51} \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ denklemi elde edilmiştir. Korelasyon katsayısı $r^2 = 0.75$ elde edilen bu denklem yardımı ile formaldehitin yüksek sıcaklıklarda Laser absorpsiyonundan bağımsız olarak konsantrasyon tayini yapılır.

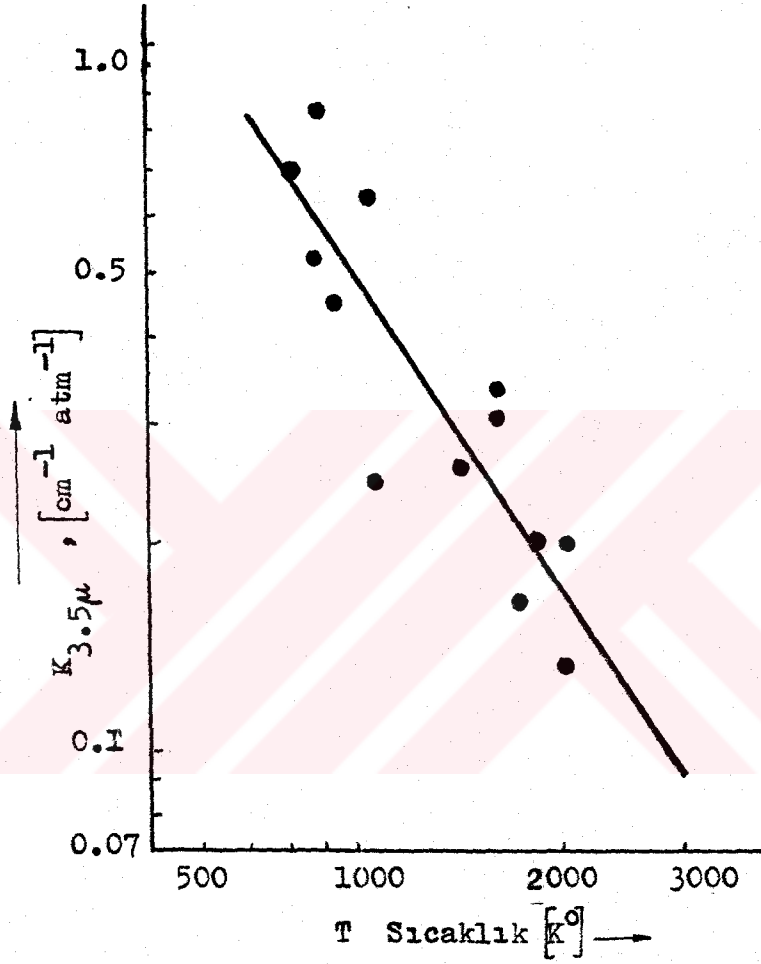
5.6. CH_2O KONSANTRASYONUN ZAMANA GÖRE DEĞİŞİMİ

Önceki deneylerde CH_2O nun oda sıcaklığında başlangıç konsantrasyonu şok deneyine başlamadan önce hesaplandı. Şok deneyi esnasında normal şok ve yansıyan şok dalgası geçtikten sonra CH_2O konsantrasyon enerjisinin emisssiyon ve absorpsiyon bulgularından yararlanılarak hesap edilir. Şöyleki:

Absorbsiyon bulguları yardımıyla

$$V/V_0 = e^{(-K_{|\xi|} X_F P 1)}$$

formülü ile hesaplanır. Bu formülde V herhangi bir t anında absorpsiyona karşıt olan sinyaldir (volt). V_0 : şok tüpü deney gazı ile doldurulmadan evvel laser sinyalinin ossilloskoptan alınan değeridir (volt). $K_{|\xi|}$ formaldehit için $\lambda = 3.508 \mu$ da spektral alsorpsiyon katsayısıdır.



Şekil 5.10: CH_2O için 3.5μ da spektral absorpsiyon katsayısı.

Düz çizgi: Deneysel değerlerden elde edilen bulguların en az kare metoduna göre değerlendirilmesi

$$K_{3.5\mu} = 1.64 \times 10^4 T^{-1.51} \quad (\text{cm}^{-1} \text{atm}^{-1})$$

X_F : t anında konsantrasyondur.

P: t anındaki basınç (atm.)

l: Optiksel radyasyon mesafesi (m)

X_F konsantrasyonu yukarıdaki denklemin logaritması alınarak

$$X_F = \frac{-\ln (V/V_0)}{K_{|\xi|} P l} \quad \text{ile hesap edilir.}$$

V_1 ve P_1 ölçülen sinyal ve basınç olarak tariflersek $K_{|\xi|}$ de yansıyan şokun gözlem penceresini hemen geçtikten sonra CH_2O 'nun dekompozisyonundan evvel sistemdeki sıcaklık ve basıncın sabit kaldığı gözönüne alınarak

$$\frac{X_F}{Y_{F0}} = \frac{\ln(V/V_0)}{\ln(V_1/V_0)} \frac{K_{|\xi|} P_1}{K_{|\xi|} P} \approx \frac{\ln(V/V_0)}{\ln(V_1/V_0)} \quad (5.13)$$

yazılır. Yukarıdaki bu denklem X_F konsantrasyonunu absorpsiyon deneylerinde, zamana göre belirleyen bir ifadedir.

Emisyon ölçmelerinde ise:

$$I = B^0(\lambda, T) K [1 - e^{(-K_{\lambda} X_F P l)}] = B^0(\lambda, T) K K_{\lambda} X_F P l \quad (5.14)$$

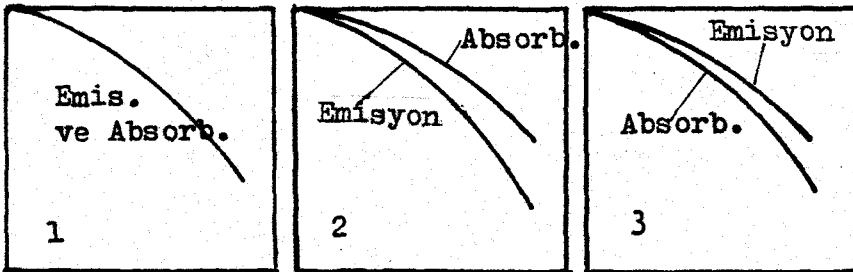
denklemini kullanıldı.

Sistemin reaksiyon esnasında sabit basınç ve sıcaklıkta olduğu düşünülerek

$$\frac{X_F}{X_{F.0}} = \frac{I}{I_0}$$

denklemleri CH_2O nun emisyon bulgularından zamana bağılı olarak konsantrasyon değişimini verecektir. Emisyon ve absorpsiyon verilerinden aynı anda belirtilen CH_2O yüzde miktarlarının zamana bağılı değişimleri grafik üzerine götürüldüğü zaman Şekil 5.11'deki gibi üç sonuç elde edilebilir. Birinci durumda emisyon ve absorpsiyon bulgularından elde edilen konsantrasyonun zamana göre değişim eğrileri üst üste çakışmaktadır. Bunun anlamı ölçmelerde kullanılan alet ve tekniğin çok hassas olduğunu ifade eder. İkinci şekilde ise absorpsiyon bulgularından belirtilen konsantrasyon değerleri emisyon bulgularından elde edilenden çok fazladır. Böyle olması halinde emisyon bulgularının absorpsiyon bulgularından daha hassas olduğunu belirtir. Çünkü absorpsiyonun CH_2O ve diğer karışım elemanları tarafından meydana geldiğini gösterir. Üçüncü durumda ise emisyon bulgularından hesaplanan konsantrasyon absorpsiyon bulgularından hesaplanan değerden daha fazladır. Bu tür sonuç daha ziyade absorpsiyondaki ölçmelerin emisyondaki ölçmelerden daha hassas olduğunu ifade eder. Yani; emisyon bulguları, (CH_2O) ve diğer karışım elemanlarından kaydedildiğini belirler.

Yapılan 17 adet deneylerden aynı anda kaydedilen emisyon ve absorpsiyon verileri ve neticelerinden elde edilen (CH_2O) konsantrasyonu ve bunların birbirleri ile yapılan karşılaştırması sonucu, deneylerden 8 adet sonuç birinci konumdaki gibi sonuçlanmıştır.



Şekil 5.11: CH_2O yüzde miktarlarının zamana göre değişiminin emisyon ve absorpsiyon verileri ile belirtilmesindeki deney hassasiyeti

Diğer 8 adet deney üçüncü ve bir adet deneyde ikinci konumdaki gibi sonuçlanmıştır. Emisyon ölçmelerindeki yanlış sonuç karışım içerisinde CH_2O 'dan başka bulunan elemanların dışarı verdikleri enerji etki etmektedir. Aynı şekilde absorpsiyon bulgularındaki hataya da karışım içinde (CH_2O) 'dan başka bulunan elemanların absorbe ettikleri enerji sebep olmaktadır. Buna rağmen bizim burada (CH_2O) konsantrasyonunun zamana göre değişiminin hesaplanmasında elde edilen temel veriler genel olarak iyi sonuçlardır.

5.7. (CH_2O) DEKOMPOZİSYON BULGULARI

$1246 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 2021$ sıcaklıklarda, $1.8 \leq P \text{ atm.} \leq 2.7$ basınçta (CH_2O) konsantrasyonu $0.022 \leq X_F \leq 0.13$ (yüzde miktarı $2.2 \leq X_F \leq 13$) miktarında $\text{CH}_2\text{O}/\text{Ar}$ karışımı deneye tabi tutulmuştur. Bu deneye ait şartlar tablo 5.2'de verilmiştir. Düşük sıcaklıklardaki ($T \leq 1600 ^\circ\text{K}$) dekompozisyon ilk bozuşma başladığı andan itibaren (indüksiyon zamanı) hızla artmaktadır.

Yüksek sıcaklıklardaki ($T \geq 1600 ^\circ\text{K}$), indüksiyon zamanında ve indüksiyon zamanından sonraki dekompozisyon hızları farkı fazla değildir. Şekil 5.12'de (CH_2O) nun dekompozisyonu esnasında ölçülen indüksiyon zamanı görülmektedir. Bu indüksiyon zamanı Şekil 5.13'de görüldüğü gibi ani bozuşmada eğrinin teğetinin $X_F/X_{F,0} = 1$ doğrusunu kestiği yere karşıt olan zamandır.

5.8. (CH_2O) OKSİTLENME BULGULARI

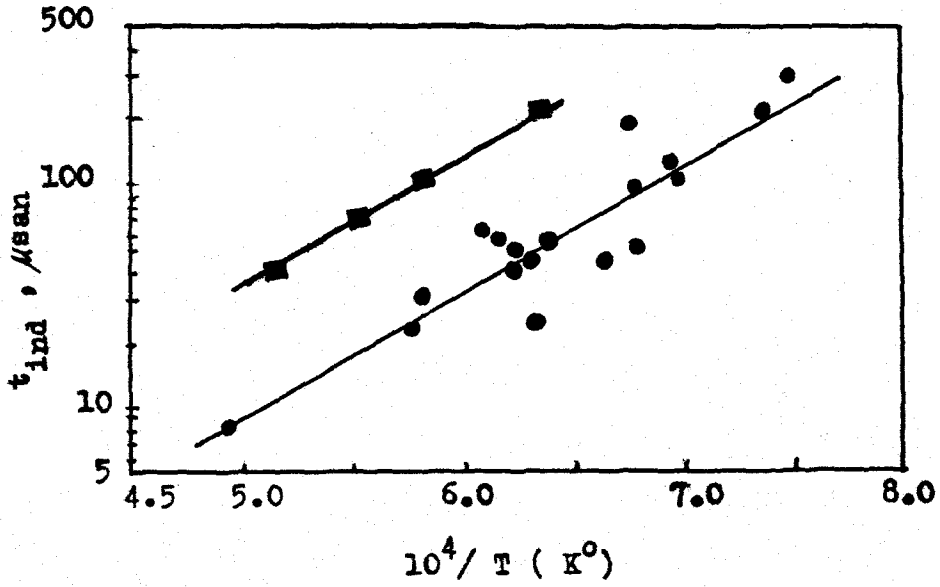
Formaldehitin oksitlenme deneyleri $\text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{Ar}$ ve $\text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{CO} + \text{Ar}$ karışımlarında $1380 \leq T ^\circ\text{K} \leq 2123$ sıcaklığında $1.8 \leq P \text{ atm.} \leq 2.5$ basıncında $0.009 \leq X_F \leq 0.062$, $0.019 \leq X_{\text{N}_2\text{O}} \leq 0.06$ konsantrasyonlarda yapılmıştır. Deney şartları Tablo 5.3'de verilmiştir. Oksitlenme

Tablo 5.2: (CH₂O) Dekompozisyon deney şartları

X _F	X _{Ar}	p ₅ , atm	T ₅ , °K
0.0382	0.9618	2.3450	2034
0.0455	0.9545	2.4537	1445
0.0544	0.9456	2.1355	1577
0.0617	0.9383	2.2692	1736
0.0592	0.9408	2.1312	1472
0.0453	0.9547	2.6665	1624
0.0667	0.9333	2.2413	1485
0.0460	0.9540	2.3767	1506
0.0421	0.9579	2.1175	1501
0.0393	0.9607	2.4261	1478
0.0489	0.9511	2.1455	1340
0.0709	0.9491	1.8544	1246
0.0741	0.9259	2.1911	1363
0.0724	0.9276	2.2695	1568
0.1060	0.8940	2.3232	1603
0.1290	0.8710	2.1695	1600
0.1390	0.8610	1.9520	1518
0.1070	0.8930	2.0873	1775
0.0434	0.9566	2.1227	1726
0.0561	0.9439	2.4512	1434
0.0229	0.9771	2.4573	1619
0.0308	0.9604	1.9072	2002
0.0295	0.9705	2.0970	1641
0.0314	0.9686	2.2565	2021

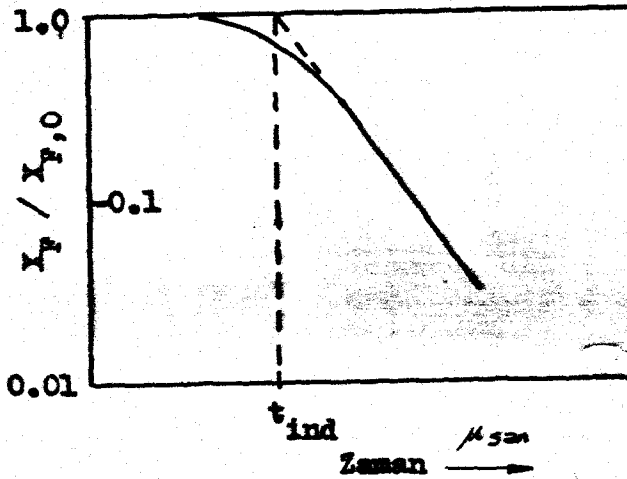
Tablo 5.3: (CH₂O) Oksitlenme deneyi ve şartları

X _F	X _{N₂O}	X _{CO}	X _{Ar}	p ₅ , atm	T ₅ , °K
0.0395	0.0192	---	0.9413	2.2286	1732
0.0217	0.0196	---	0.9587	2.0610	1710
0.0410	0.0288	---	0.9302	2.1180	1648
0.0312	0.0291	---	0.9397	2.2457	1619
0.0554	0.0283	---	0.9163	2.1922	1437 ✓
0.0101	0.0270	---	0.9629	2.2882	1689
0.0468	0.0286	---	0.9246	1.9396	1684
0.0417	0.0287	---	0.9296	2.0982	1976
0.0612	0.0282	---	0.9106	2.1591	1932
0.0529	0.0284	---	0.9187	2.2529	1680
0.0341	0.0290	---	0.9369	2.1238	1553
0.0257	0.0292	---	0.9451	2.3107	1559
0.0203	0.0294	---	0.9503	2.0517	1834
0.0308	0.0291	---	0.9401	2.4595	1605
0.0360	0.0289	---	0.9351	2.2268	1419 ✓
0.0320	0.0290	---	0.9390	2.3135	1380 ✓
0.0172	0.0295	---	0.9533	2.3609	1525 ✓
0.0926	0.0272	---	0.8802	2.3607	1342
0.0207	0.0588	---	0.9205	2.3912	1528
0.0190	0.0589	---	0.9221	2.1299	1521 ✓
0.0231	0.0391	0.0782	0.8596	2.0381	1563
0.0264	0.0389	0.0779	0.8568	2.2140	1773
0.0156	0.0394	0.0788	0.8662	2.1265	1952
0.0444	0.0382	0.0765	0.8409	2.2989	1509 ✓
0.0269	0.0389	0.0779	0.8563	2.2713	1652
0.0389	0.0384	0.0769	0.8458	2.4321	1481 ✓
0.00963	0.03961	0.07923	0.87153	2.0071	2123
0.0330	0.0387	0.0773	0.8510	1.9825	1808
0.0127	0.0395	0.0790	0.8688	2.0926	1622
0.0329	0.0387	0.0774	0.8510	2.3953	1480 ✓
0.0177	0.0393	0.0786	0.8644	2.0560	2013
0.00901	0.03964	0.07928	0.87207	2.1286	1784
0.0258	0.0390	0.0779	0.8573	2.2116	1777
0.0165	0.0393	0.0787	0.8655	2.1283	1507 ✓
0.0290	0.0388	0.0777	0.8545	1.8985	1978



Şekil 5.12: (CH₂O) Dekompozisyonunda ölçülen indüksiyon zamanı

deneyinde (CH₂O) miktarındaki azalma hızı deney esnasında muntazam olarak artmaktadır. Reaksiyon hızında belirgin bir fark, ancak 1420 °K den küçük sıcaklıklarda, reaksiyonun başında ve sonunda görülmektedir.



Şekil 5.13: Indüksiyon zamanının grafik üzerinde tariflenmesi

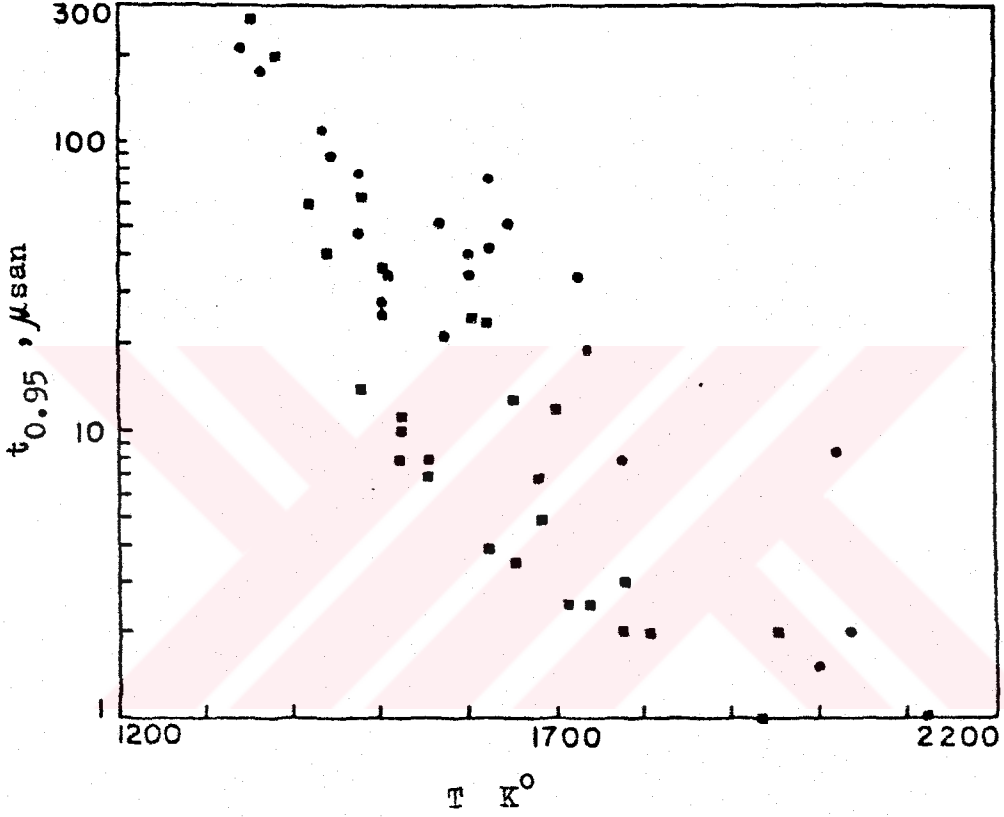
5.9. (CH₂O) OKSİTLENME VE DEKOMPOZİSYON BULGULARININ BİRBİRLERİ İLE KARŞILAŞTIRILMASI

CH₂O oksitlenme ve dekompozisyon bulguları aşağıdaki anlamda birbirleri ile karşılaştırıldı:

$t_{0,95}$, $t_{0,5}$, $t_{0,1}$ reaksiyon zamanları $X_F/X_{F,0}$ oranı 0,95 , 0,5 , 0,1 olarak tariflenirse; $t_{0,95}$, $t_{0,5} - t_{0,95}$, $t_{0,1} - t_{0,5}$ değerleri sıcaklığın fonksiyonu olarak grafik üzerinde noktalandı. Bunlar sırasıyla Şekil 5.14, 5.15, 5.16'dır. Bu verilerin incelenmesinden, $T \leq 1500$ °K için başlangıç oksitlenme ve dekompozisyon hızları ($t_{0,95}$ ile ölçülen) hemen hemen aynıdır. Daha sonraki zamanlarda oksitlenmeye kıyasla dekompozisyon önde olup (CH₂O) da hızlı bir bozunma meydana gelmektedir.

$T \geq 1500$ °K şartlarında başlangıç oksitlenme hızı dekompozisyon hızından fazla olmaktadır. $t > t_{0,95}$ için oksitlenme ve dekompozisyon hızı ($t_{0,5} - t_{0,95}$ ve $t_{0,1} - t_{0,5}$ de ölçülen) takriben aynıdır. Böylece N₂O'nun bulunması CH₂O nun daha fazla dekompoze olmasını $T \leq 1500$ °K için azaltacaktır.

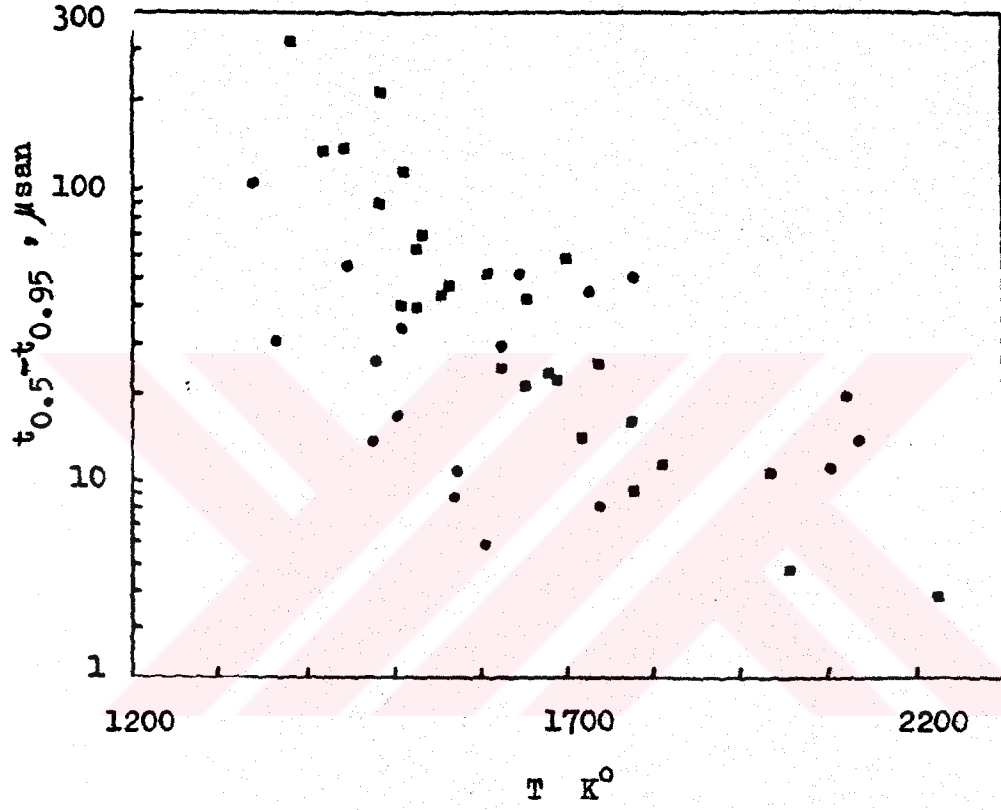
$T \geq 1500$ °K için N₂O nun formaldehit dekompozisyon hızına önemli ölçüde etki etmemektedir.



Şekil 5.14: $t_{0.95}$ zamanının sıcaklığa göre değişimi

● Dekompozisyon deneyi

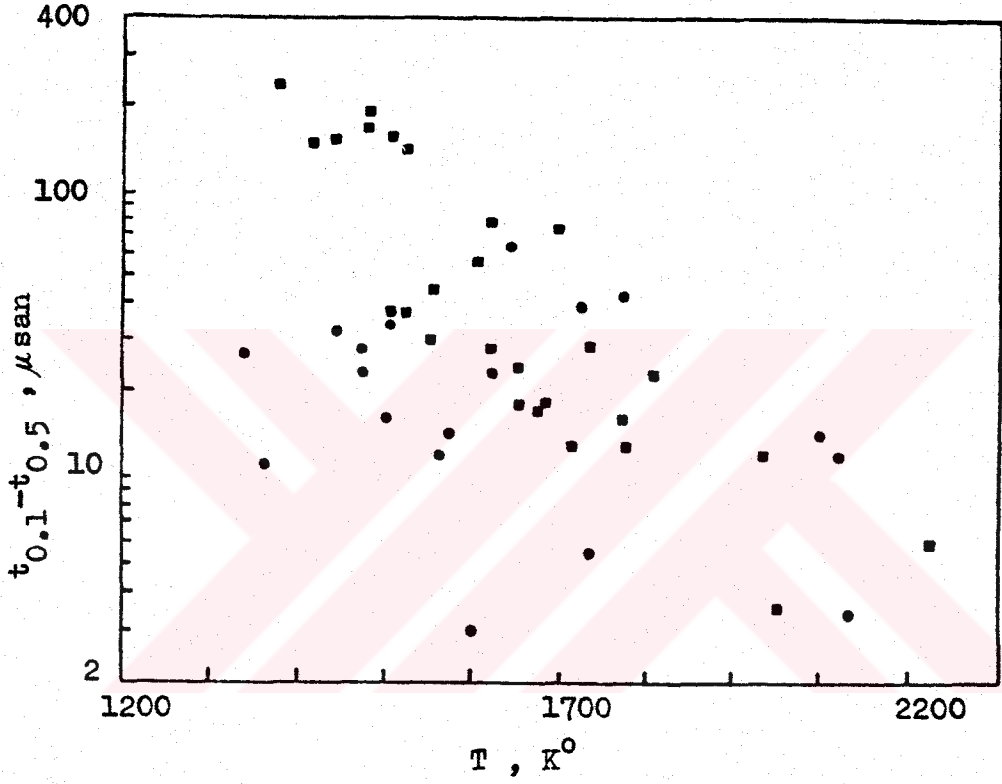
■ Oksitlenme deneyi



Şekil 5.15: $t_{0.5} - t_{0.95}$ zaman farklarının sıcaklığa bağlı olarak değişimi

●..... Dekompozisyon

■..... Oksidasyon



Şekil 5.16: $t_{0,1} - t_{0,5}$ zaman farklarının sıcaklığa bağlı olarak değişimleri

- Dekompozisyon deneyi
- Oksitlenme deneyi

BÖLÜM 6

DENEY BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE SONUÇ

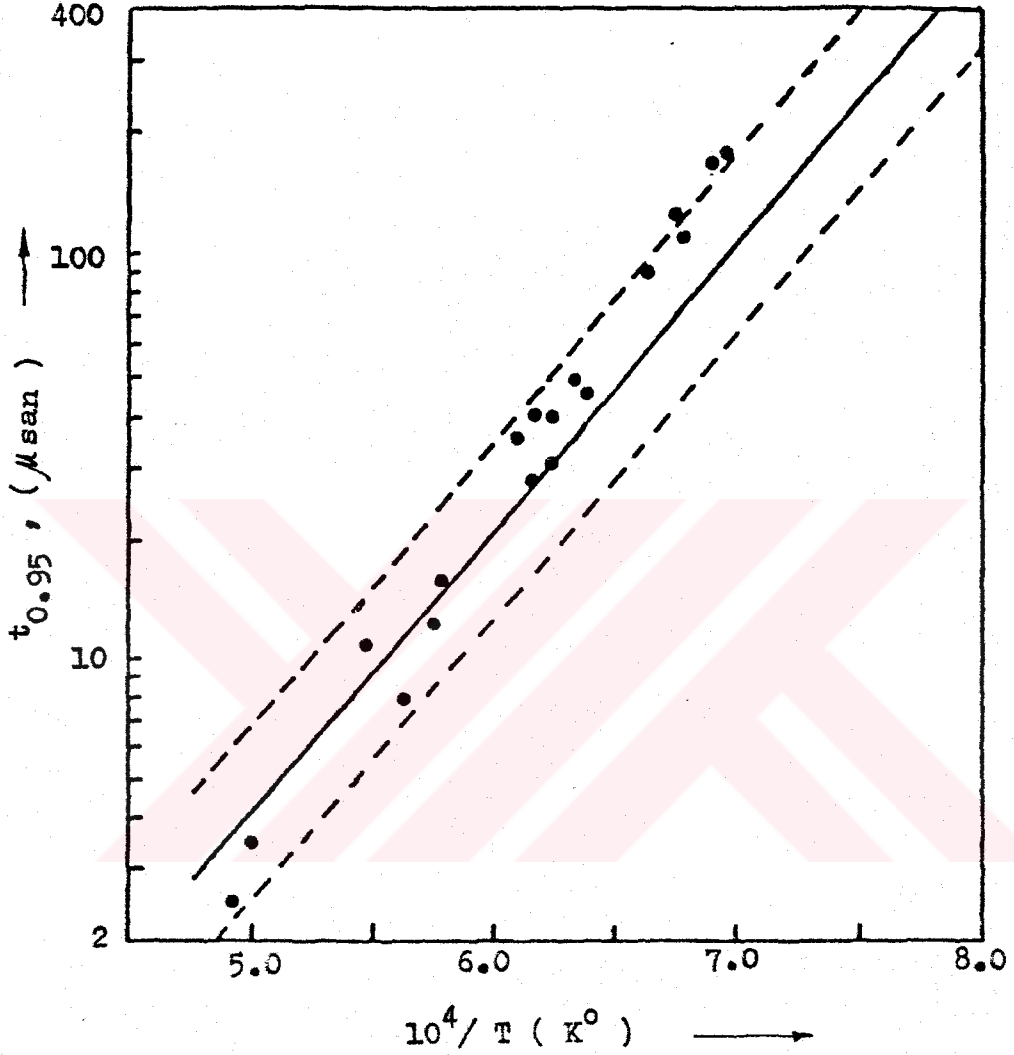
6.1. (CH₂O) DEKOMPOZİSYON BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

CH₂O nun dekompozisyon deney şartları Tablo 5.2'de gösterilmektedir. Buna ait deney sonuçları da 5.7'de verilmiştir. Yapmış olduğum incelemelerde, 1600 c° 'ın altındaki sıcaklıklarda belirlenen indüksiyon zamanından hemen sonra (CH₂O) nun aniden dekompoze olduğu görülmüştür.

Yüksek sıcaklıklardaki dekompozisyon esnasında ve sonunda hız bakımından kaybolan (CH₂O) miktar farkı pek fazla değildir. Bütün deneylerde CO emisyonu (4.8 μ) ve (CH₂O) absorpsiyonu incelendi ve dekompozisyon deneyinde karbon ihtiva eden ürünlerin (CH₂O) ve (CO) olduğu belirtildi.

Yapmış olduğum çalışmaların dört basamaklı "Rice-Herzfeld" mekanizması tarafından açıklanabileceğini belirtmek için, bu denklemlerin nümerik integrasyonu, referans (45) de geliştirilen kompütör programı ile yapıldı. Hesaplamalarda yansıyan şokun arkasındaki entalpi ve hacmin sabit olduğu gözönüne alındı. Başlangıç hesaplamalarındaki denge katsayısı Dean et. al. (15) den ve dekompozisyon deneyindeki başlangıç şartları da kabul edilen bu deney katsayılarına eşdeğer olan şartlar kabul edildi. $t_{0,95}$, $t_{0,5}$ ve $t_{0,1}$ 'ı (Bölüm 5.9'da belirtilen) belirtmek için tatbik edilen nümerik integrasyon sonuçları $1/T$ 'nin fonksiyonu olarak Şekil 6.1, 6.2, 6.3' de verilmiştir.

En az kare metoduna göre yapılan hesaplamalarda elde edilen sonuç şekilde doğru ile, 1 hata sınırları için standart sapma da şekilde kesik çizgi ile gösterilmiştir.

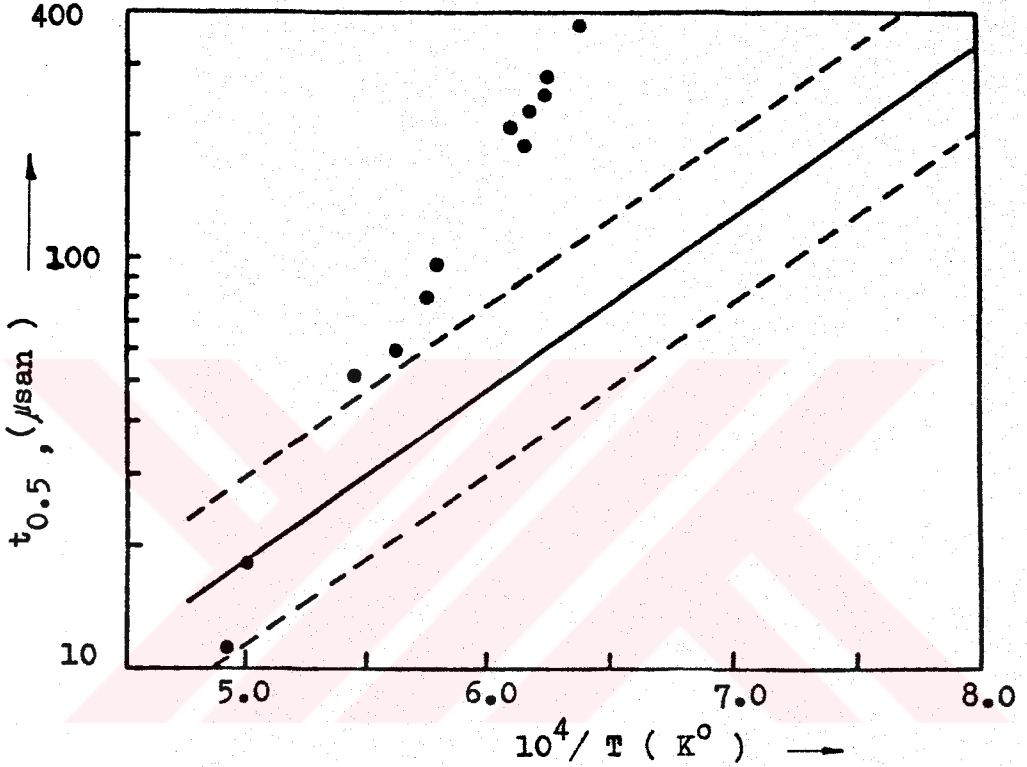


Şekil 6.1: $t_{0.95}$ zamanının sıcaklığa göre değişimi

Düz çizgi: Laboratuar bulgularının en az kare metodu-
duna göre değerlendirilmesi

Kesik çizgi: ± 1 Standart sapma

• I nolu reaksiyon mekanizmasına Ref. (6)
daki denge katsayıları ve Tablo (5.2)deki
değerlerin kullanılması ile hesap edilen
noktalar.

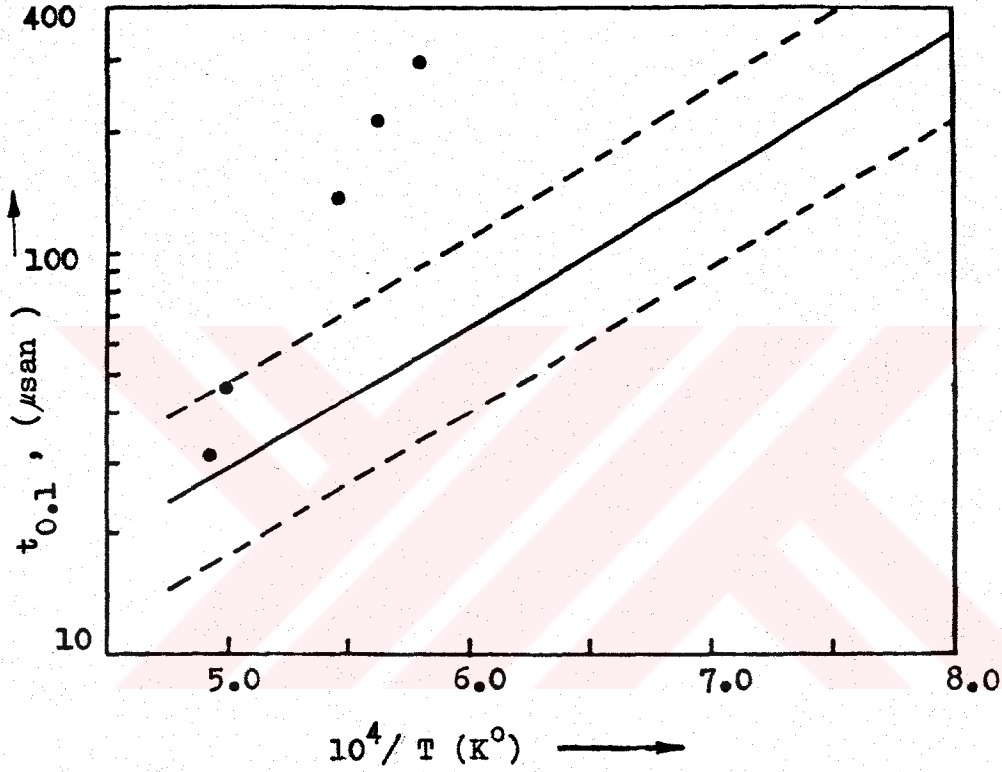


Şekil 6.2: $t_{0.5}$ zamanının sıcaklığa göre değişimi

Düz çizgi: Laboratuvar bulgularının en az kare metoduna göre değerlendirilmesi

Kesik çizgi: ± 1 Standart sapma

- ile gösterilen I nolu mekanizma, ref. 6'daki denge katsayıları ve tablo 5.2'deki değerler kullanılarak hesaplanan noktalar.



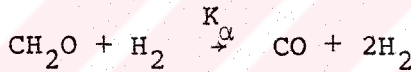
Şekil 6.3: $t_{0.1}$ zamanının $10^4/T$ sıcaklığına göre değişimi

Düz çizgi: Laboratuar bulgularının en az kare metoduyla değerlendirilmesi

Kesik çizgi: 1 standart sapma

• 1 nolu reaksiyon mekanizmasına ref. 6'daki denge katsayıları ve Tablo 5.2'deki değerlerin kullanılması ile hesap edilen noktalar.

Şekilden anlaşılacağı üzere, birçok sıcaklıklarda $t_{0,95}$ için alınan deney sonuçları teorik değerlere çok yakındır. $t_{0,5}$ ve $t_{0,1}$ değerleri sadece yüksek sıcaklıklarda ($t \approx 2000$ °K) iyi sonuç vermektedir. Gerek tarafımızdan ve gerekse diğer araştırmacılar tarafından yapılan çalışmada açıkça görüldüğü gibi bu reaksiyon mekanizması ve denge sabitlerini indüksiyon periyodunu takip eden ani reaksiyonun incelenmesi ile tahmin etmek mümkün değildir. Diğer taraftan konsantrasyon profilinde hesap edilen değerlerle deneysel bulgular arasında uyum sağlayabilmek için (K) denge sabitleri değiştirildi. Hesaplamalarla dört denge sabiti geniş aralıklardaki değerleri gözönüne alınarak yapıldı. Buna rağmen (CH_2O) konsantrasyonunun zamana göre değişimi belirtecek bir model göstermek mümkün olmamıştır. Deney bulguları ile uyum sağlayan sayısal bir sonuç ancak dekompozisyonun oto katalitik olduğu gözönüne alınırsa elde edilmektedir. Yani (H_2) nin reaksiyonda bulunması (CH_2O) dekompozisyonunu hızlandırmaktadır.



$$\frac{d(\text{CO})}{dt} = \frac{d(\text{H}_2)}{dt} = - \frac{d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = K_\alpha (\text{CH}_2\text{O}) (\text{H}_2)$$

$$K_\alpha = 2.4 \cdot 10^{13} \cdot e^{(-16400/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mol. san.})$$

olarak hesap edilir.

(CH_2O) nun doğrudan doğruya CO ve H_2 ye dekompozisyonu daha önceki araştırmacılar tarafından da öne sürülmüştür. Reaksiyonun bu şekilde olduğu düşünülerek reaksiyon katsayısı $K_2 = 1.00 \times 10^{14} e^{(-10500/RT)}$ kullanılarak daha iyi sonuç verdiği görüldü. Referans (14) ve (12) de bu reaksiyon için bulunan aktivasyon enerjisi bizim bulgularımızdan iki ile dört defa daha büyüktür. Elde ettiğim reaksiyon katsayısı da, referans (15)de bulunan değer

üçte biri kadardır. 1480 ve 2000 °K deki sonuçlar Şekil 6.4'de verilmiştir.

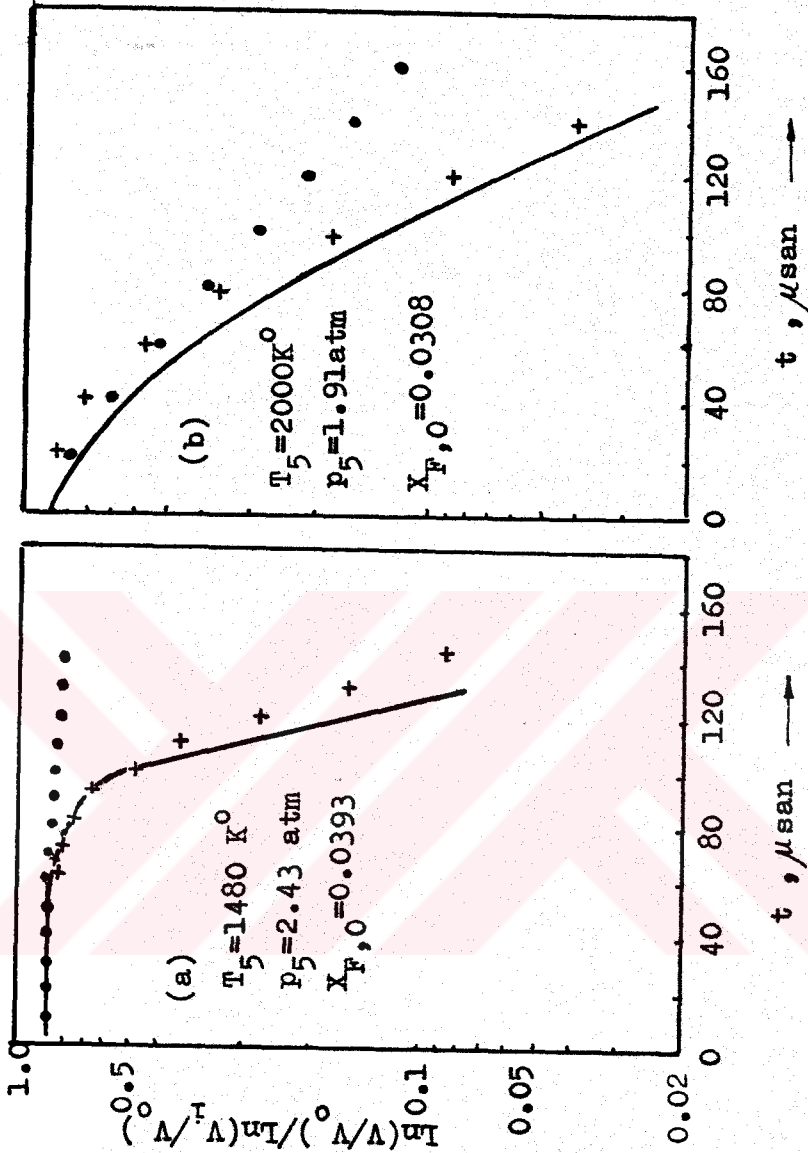
(CH₂O) nun absorbsiyon bulguları ile hesaplanan (CH₂O) konsantrasyonu profili aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplandı.

$$\frac{\ln(V/V_0)}{\ln(V_1/V_0)} = \frac{X_F}{X_{F,0}} \left(\frac{T_1}{T} \right)^4 \frac{P^2 [b_{C,F}^O X_F \quad b_{C,Ar}^O (1-X_F)]}{P_1^2 [b_{C,F}^O X_F \quad b_{C,Ar}^O (1-X_{F,0})]} \quad (6.1)$$

Bu ifadede 3.508 HeXe laser çizgisinde CH₂O nun absorbsiyon katsayısının sıcaklığa bağlı ifadesidir. Denklemden (CH₂O) nun dekompozisyonunda ayrışıp yok olan (CH₂O) miktarını daha önce yapılan araştırma sonuçları ile karşılaştırmak mümkündür. (CH₂O) nun yok olması esnasındaki K_a reaksiyon katsayısı (CH₂O) = - K_a (CH₂O) (M) bağıntısı ile hesaplanır. Şekil 6.5'de hesaplanan K_a değerinin (1/T) ve göre değişimi ve diğer araştırmacıların bulguları ile karşılaştırılması görülmektedir. Bu bulguların ışığı altında şu sonuçlar çıkartılabilir. Formaldehitin dekompozisyonu üç değişik zaman bölgesinde dikkate alınır. Başlangıç zamanında H atomlarının konsantrasyonu sabit haldedir. Orta periyotlarda ise (CH₂O) nun dekompozisyonu dört basamaklı mekanizma tarafından kontrol edilir. Hidrojen konsantrasyonu sabit haldeki hidrojen konsantrasyonuna eşdeğerdir (H) = (H)_{ss}. Dekompozisyonun son anlarında kaybolan CH₂O miktarı, reaksiyona ilave olunan (H₂) tarafından kontrol edilir.

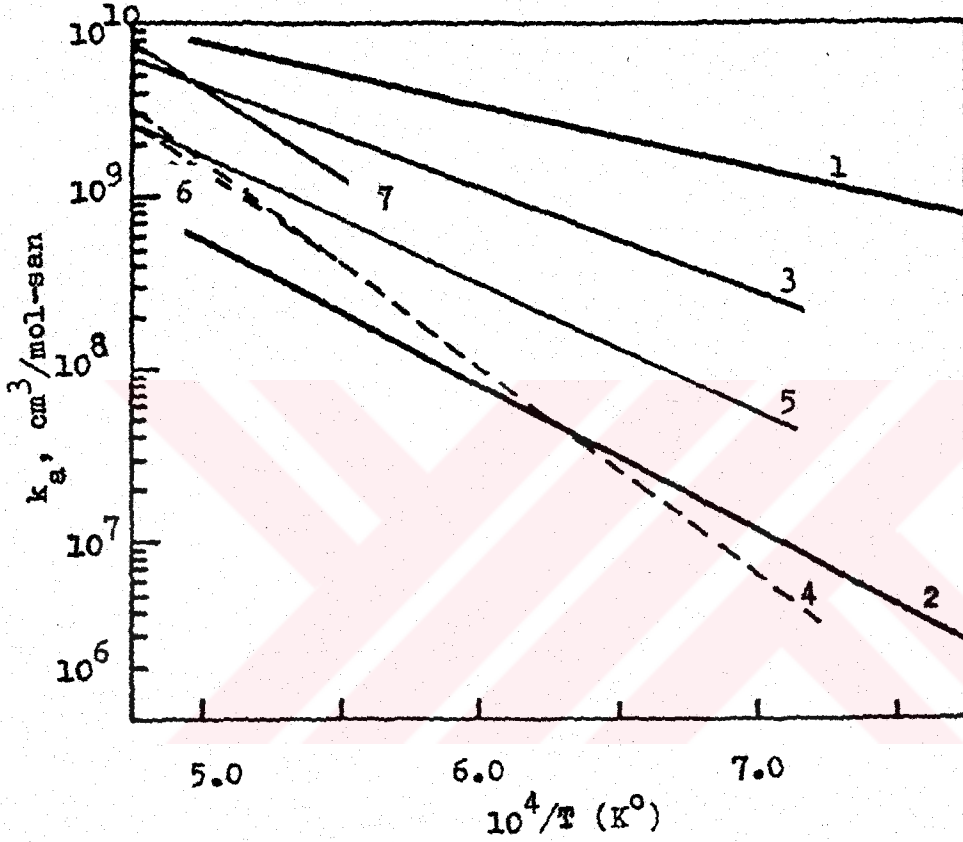
6.2. (CH₂O)/(N₂O) OKSİTLENME BULGULARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

CH₂O - N₂O oksitlenme deneyinde alınan sonuçların Dean et. al. (15) tarafından öne sürülen 19 basamaklı oksidasyon mekanizmasının (Tablo 1-1) sağlayıp sağlamadığı



Şekil 6.4: Laser absorpsiyonunda $\ln(V/V_0)/\ln(V_1/V)$ oranının dekompozisyon zamanına olan bağıllığı görülmektedir.

- 4 basamaklı reaksiyon mekanizmasına göre hesaplanan değerler
- + 5 basamaklı reaksiyon mekanizmasına göre hesaplanan değerler

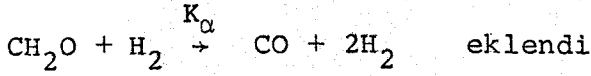


Şekil 6.5: Dekompozisyon deneyinde kaybolan (CH₂O) için K_a reaksiyon katsayısının $1/T$ sıcaklığına olan bağılılığı.

Düz çizgi: $X_{F,O} \geq 0,01$ karışımları için

Kesik çizgi: $X_{F,O} \leq 0,01$ karışımları için

araştırıldı. Başlangıç şartları için yansıyan şokun arkasındaki basınç, sıcaklık ve konsantrasyon değerleri (Tablo A5.1) alındı. Reaksiyon katsayısı içinde, 1.3 nolu reaksiyonlar hariç hepsi Dean et. al. (15) tarafından verilen değerler kullanıldı. Diğerleri için de Ref. 5'deki değerlerden alındı. $t_{0,95}$, $t_{0,5}$, $t_{0,1}$ değerlerinin ($1/T$ °K) e göre değişimi grafik üzerine götürüldü. En az kare metoduna göre hesaplandı ve birbirleri ile karşılaştırıldı ve sonuçların standart sapmalar dahilinde olduğu görüldü. 19 basamaklı reaksiyon mekanizmasına ilave olarak



$$\frac{-d(\text{CH}_2\text{O})}{dt} = \frac{d\text{CO}}{dt} = \frac{d\text{H}_2}{dt} = K_\alpha (\text{CH}_2\text{O}) (\text{H}_2)$$

$$- (\text{CH}_2\text{O}) = (\text{CO}) = (\text{H}_2)$$

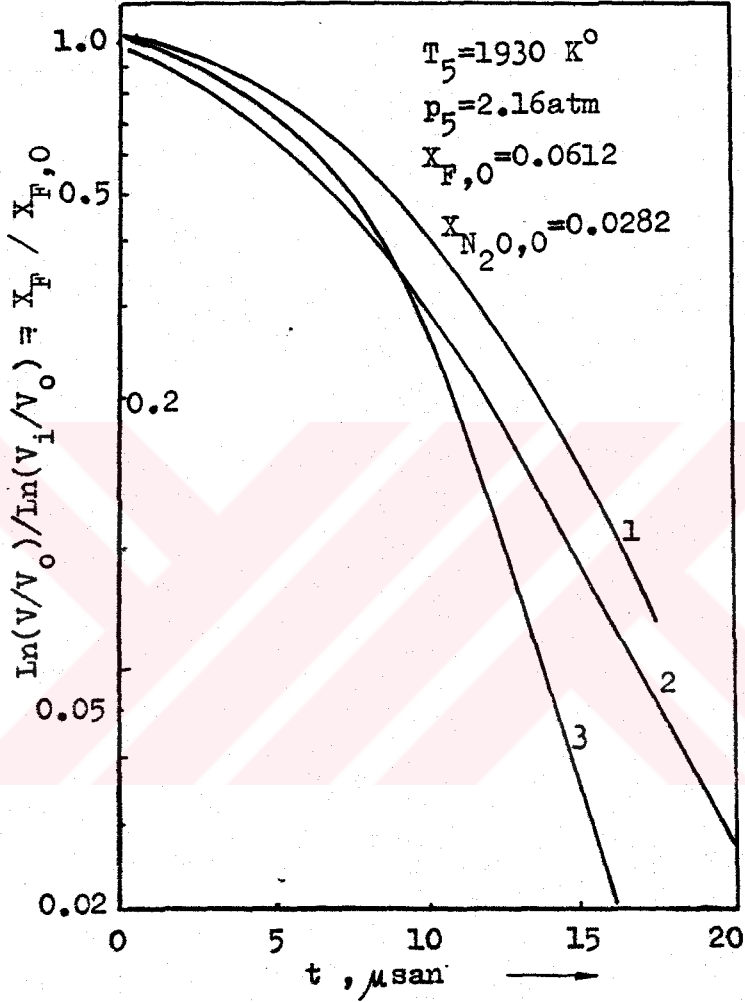
$$K_\alpha = 2.4 \times 10^{13} e^{(-16400/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole. san.})$$

olarak dekompozisyon deneyinden belirtildi. 20 basamaklı mekanizma gözönüne alınarak oksitlenmede (CH_2O) konsantrasyonunun zamana göre değişimi Şekil 6.6'da gösterilmiştir. Bu hesaplamada denklem 5.13'ün geliştirilmiş hali denklem 6.1'de X_F , P ve T değerleri yerine yazılarak elde edildi.

Yapmış olduğumuz deneylerde başlangıçta (CH_2O) nun dekompozisyonunu kaydetmek mümkün olmadı. Bizim esas incelemelerimiz ara zamanlardaki dekompozisyon değerleri olup Şekil 6.5'de 2 ile gösterilen doğru olup hesaplanan reaksiyon katsayısı da

$$K_a = 9.2 \times 10^{12} e^{(-38.500/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole. san.})$$

dir. Dekompozisyonun sonlarına doğru değer ise (Şekilde 1 nolu doğru)



Şekil 6.6: Oksitlenme deneyinde $\ln(V/V_0)/\ln(V_1/V_0)$ değerlerinin oksidasyon zamanına göre değişimi

- 1 nolu eğri: Deneysel sonuç
- 2 nolu eğri: 19 basamaklı reaksiyon denkleminin hesaplanması sonucu
- 3 nolu eğri: 20 basamaklı reaksiyon denkleminin hesaplanması sonucu

$$K_a = 4.2 \times 10^{11} e^{(-16.100/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole. san}) \text{ dir.}$$

Gay et. al. (6) deneylerinin son aşamalarının sonuçlarını Şekilde 3 nolu doğru ile gösterilmektedir. Dekompozisyonun ara zamanlarında Schecher ve Jost (7) $X_{F,O} = 0,0002$ ve 0.0005 için 4 ve 5 nolu doğruyu, Dean et. al. (9) $X_{F,O} = 0.001$ için 6 nolu doğruyu elde etmişlerdir.

Schecher and Jost (7) ve Dean et al (9) $X_{F,O} = 0,01$ için dekompozisyonun ortaları ile son anlarındaki değerlerin birleştirilmesi ile 5 ve 7 nolu doğrular sırasıyla elde edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda (CH_2O) konsantrasyonunun çok küçük değerleri için ara ve son anlardaki dekompozisyon hız farklarını deneysel olarak kaydetmek kolay olmamaktadır.

Dekompozisyon hızı ve indüksiyon zamanı deneylerdeki bu üç bölgeye bağlı olmaktadır.

6.3. SONUÇ

Hidrokarbonların yanmasından meydana gelen ara ürünlerden formaldehit (CH_2O) alev içerisinde dekompoze olup meydana gelen yeni radikaller tekrar diğer ürünlerle oksitlenmektedir.

Dekompozisyon deneyi ;

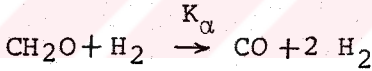
$[(\% 2.2 \pm 13) \text{CH}_2\text{O} + (\% 97.8 \pm \% 83) \text{Ar}]$, karışımı

$1,8 \leq P \text{ (atm.)} \leq 2,7$ basıncında

$1246 \leq T \text{ [}^\circ\text{K]} \leq 2026$ sıcaklıkta

şok tüpünde yapıldı. Söz konusu deneyden elde edilen bulgulara göre ;

a) Formaldehit dekompozisyonunun otokatalitik olduğu savunulur ise ; bir diğer ifade ile

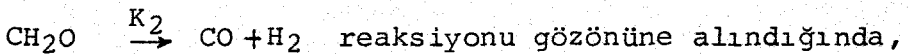


reaksiyonunda H_2 nin bulunması reaksiyonu hızlandırmaktadır. Ayrıca, hesaplanan K_α değeri de

$$K_\alpha = 2,4 \times 10^{13} e^{(-16400/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole. san.})$$

dir. Aktivitasyon enerjisi ref. 14 den iki ve ref. 12 den de dört defa daha büyüktür.

b) CH_2O nun doğrudan doğruya (CO) ve (H_2) ye dönüştüğü görüşü savunulur ise ;



$$K_2 = 1.00 \times 10^{14} e^{(-10500/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole. san.})$$

olarak hesap edilen nümerik değeri ref. 15 deki K_2 değeri-
nin 1/3 ü kadardır.

c) $\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \xrightarrow{K_a} \text{CHO} + \text{H} + \text{M}$ dekompozisyon modeli düşün-
cesinden giderek yapılan hesaplamalarda da aşağıdaki reaksi-
yon katsayıları bulunmuştur.

Dekompozisyon süresinin yaklaşık olarak ortalarında

$$K_a = 9.2 \times 10^{12} \times e^{(-38500/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole. san.})$$

Dekompozisyonun yaklaşık olarak sonlarına doğru da

$$K_a = 4.2 \times 10^{11} \times e^{(-16100/RT)} \quad (\text{cm}^3/\text{mole. san.})$$

Bu sonuçlar olarak elde edildi. Bu bulguların ref. 6, 7 ve 9 daki değer-
lerine yakın olduğu görülmüştür.

Oksidasyon deneyi ;

$\text{CH}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O} + \text{Ar}$ karışımı

$1,8 \leq P \text{ atm.} \leq 2.5$ basınçta

$1380 \leq T [^\circ\text{K}] \leq 2123$ sıcaklıklarda,

$[(\% 0.9 \div \% 6.2) \text{ CH}_2\text{O} + (\% 1.9 \div \% 6) \text{ N}_2\text{O} +$

$(\% 98,2 \div \% 87.8) \text{ Argon}]$ yüzde miktarlarında yapılan

deneysel çalışmalarda $T \geq 1500^\circ\text{K}$ sıcaklıklarda dekompozis-
yondaki K denge katsayıları oksitlenme reaksiyonunda da aynı
sonuçları vermektedir. Bu sıcaklığın altındaki değerler de
 N_2O ' nun bulunması CH_2O 'nun dekompozisyonunu düşürdüğünden ok-
sitlenmede elde edilen denge katsayısı dekompozisyonda elde
edilen denge katsayısından yedi defa daha küçüktür.

Bu konuda yapılacak olan daha ileri çalışmalarda
formaldehit ile hidrojen reaksiyonunun 1200°C sıcaklığın
altında gerek dekompozisyon ve gerekse oksitlenme reaksiyon
katsayılarının daha detaylı incelenmesi gerektir.

EKLER

CH₂O nun dekompozisyon ve oksidasyonu ile

reaksiyon katsayısı ve aktivasyon enerjisi

Sıra No.	Reaksiyon	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		A, cm ³ /mole-sec (b)	E, cal/mole		
1	N ₂ O + M → N ₂ + O + M + 39.94	(3.71 ± 2.74) × 10 ¹⁴	54,970 ± 2870	1685 ≤ T, °K ≤ 2560; 1.7 ≤ p, atm ≤ 4.6	5
2	N ₂ O + O → 2 NO - 36.00	(4.07 ± 3.26) × 10 ¹³	24,540 ± 4730	1685 ≤ T, °K ≤ 2000; 1.7 ≤ p, atm ≤ 4.6	5
3	N ₂ O + O → N ₂ + O ₂ - 79.16	(4.43 ± 3.97) × 10 ¹³	24,540 ± 4730	1685 ≤ T, °K ≤ 2000; 1.7 ≤ p, atm ≤ 4.6	5
4	N ₂ O + H → N ₂ + OH - 62.22	4 × 10 ¹³ (c)	12,000	1700 ≤ T, °K ≤ 2600	32
		7.8 × 10 ¹³	11,300	-	33
		6 × 10 ¹³ ± 30% (d)	13,100	1000 ≤ T, °K ≤ 1700; p = 40 torr	34
		9.12 × 10 ¹⁴ (e)	22,000	1700 ≤ T, °K ≤ 2500; [M] = 7 × 10 ⁻⁶ mole/cm ³	15
		1.8 × 10 ¹⁵	27,000	1950 ≤ T, °K ≤ 2850	35
		7.6 × 10 ¹³ ± 50% (d)	15,100	700 ≤ T, °K ≤ 2500	36

Sıra No.	Reaksiyon (a)	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		A, cm ³ /mole-sec (b)	E, cal/mole		
5	CH ₂ O + M → CHO + H + M + 90.2	-	-	-	6 (f)
		5.01 x 10 ¹⁶	72,000	1400 ≤ T, °K ≤ 2200; 3.5 x 10 ⁻⁵ ≤ [M], mole/cm ³ ≤ 1.3 x 10 ⁻⁴	7
		3.71 x 10 ¹⁷	87,000	1800 ≤ T, °K ≤ 2500; 4.0 x 10 ⁻⁶ ≤ [M], mole/cm ³ ≤ 7.5 x 10 ⁻⁶	9
		3.31 x 10 ¹⁶ (e)	81,000	1700 ≤ T, °K ≤ 2500; [M] = 7 x 10 ⁻⁶ mole/cm ³	15
		1.8 x 10 ¹⁶	80,200	1700 ≤ T, °K ≤ 2300	31
6	CH ₂ O + M → CO + H ₂ + M + 1.3	1 x 10 ¹⁴	36,800	1875 ≤ T, °K ≤ 2240; 1.4 x 10 ⁻⁵ ≤ [M], mole/cm ³ ≤ 2.3 x 10 ⁻⁵	11
		2.1 x 10 ¹⁶	35,000 + 5000	1300 ≤ T, °K ≤ 1800; p = 40 torr	14
7	2 CH ₂ O + 2 CHO + H ₂ + 76.2	8.2 x 10 ¹⁵	69,500	1700 ≤ T, °K ≤ 2300	31
		-	-	-	6 (f)

Sıra No.	Reaksiyon (a)	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		$A, \text{ cm}^3/\text{mole-sec} (b)$	$-E, \text{ cal/mole}$		
8	$2 \text{ CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{CH}_2\text{OH}$ + 61.8	-	37.000	$739 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 789;$ $50 \leq p, \text{ torr} \leq 180$	37
9	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2$ - 14.0	$k = 3.6 \times 10^{12}$ Maksimum E 5700 cal/mol dir.	-	-	6 (f)
		$3.31 \times 10^{14} (e)$	10.500	$1700 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 2500; [M] = 7 \times 10^{-6}$ mole/cm ³	15
		$(1.97 \pm 0.97) \times 10^{13}$	3670 $\pm$ 365	$264 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 479; 0.13 \leq p, \text{ atm} \leq 0.69$	10
		$k = (2.65 \pm 0.72) \times 10^{10}$	-	300°K	39
		$4 \times 10^{11} \sqrt{T}$	2000	$500 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 700$	40
		1.35×10^{13}	3760	$297 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 653; 0.75 \leq p, \text{ torr} \leq 2.2$	41
10	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{H}$ + 1.3	-	-	-	6 (f)
11	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{OH}$ - 12.0	$k = 1.64 \times 10^{-13}$	-	$T = 300^\circ\text{K}$	42
		$\sim 10^{13}$	~ 1000	$T = 1800^\circ\text{K}, p = 40 \text{ torr}$	14
		$(1.67 \pm 0.19) \times 10^{13}$	3030 $\pm$ 80	$250 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 498; 0.068 \leq p, \text{ torr} \leq 0.26$	10

Sıra No.	Reaksiyon (a)	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		A, cm ³ /mole-sec (b)	E, cal/mole		
12	CH ₂ O + OH + CHO + H ₂ O - 29.2	~ 3.4 x 10 ¹³	~ 1000	T = 1600°K, p = 40 torr	14
		7.53 x 10 ¹²	175 ± 300	299 ≤ T, °K ≤ 428; 25 ≤ p, torr ≤ 50	43
13	CH ₂ O + O ₂ + CHO + HO ₂ + 43	-	-	-	6 (f)
		-	-	-	44 (f)
14	CH ₂ O + O ₂ + N ₂ + CO ₂ + O - 8.8	-	-	-	48 (f)
15	CH ₂ O + HO ₂ + CHO + H ₂ O ₂ + 1	-	-	-	6 (f)
16	CH ₂ O + HO ₂ + CHO + H ₂ + O ₂ + 33	-	-	-	6 (f)
17	CHO + M + CO + H + M + 15.3	k = 2x10 ¹² (T) ^{1/2} (-28,600/RT)		1700 ≤ T, °K ≤ 2500; 1.3 ≤ p, atm ≤ 2.6	49
		-	-	-	6 (f)
		Referansa bakınız		-	50
		1.58 x 10 ¹⁴	14,700	1400 ≤ T, °K ≤ 2200; 3.5 x 10 ⁻⁵ ≤ [M], mole/cm ³ ≤ 1.3 x 10 ⁻⁴	7

Sıra No.	Reaksiyon (a)	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		$A, \text{ cm}^3/\text{mole-sec} (b)$	$-E, \text{ cal/mole}$		
18	$\text{CHO} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ - 88.9	$k = (3 \pm 2) (k_{22} + k_{23})$		$T = 300^\circ\text{K}$	41
		-	-	-	6 (f)
		$k = (3.31 \pm 0.24) \times 10^{14}$		$T = 300^\circ\text{K}$	51
		Referansa bakınız		-	50
19	$2 \text{CHO} + 2\text{CO} + \text{H}_2$ - 73.6	-	-	-	6 (f)
20	$2 \text{CHO} + \text{M} + 2 \text{CO} + \text{H}_2 + \text{M}$ - 73.6	-	-	-	37 (g)
21	$2 \text{CHO} + \text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$ - 74.9	-	-	-	6 (f)
		$k = 3.80 \times 10^{13} (h)$		$T = 300^\circ\text{K}$	51
22	$\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ - 111.9	$k = k_{23}/(4 \pm 0.5)$		$T = 300^\circ\text{K}$	42
		$k = (0.73 \pm 0.15)k_{26}$		$T = 300^\circ\text{K}, 1 \leq p, \text{ torr} \leq 2$	41
		$k_{22} + k_{23} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{14}$		$T = 297^\circ\text{K}$	52
		Referansa bakınız		-	50
23	$\text{CHO} + \text{O} + \text{CO} + \text{OH}$ - 86.9	$k = (4 \pm 0.5)k_{22}$		$T = 300^\circ\text{K}$	42
		$k = k_{22}/(0.73 \pm 0.15)$		$T = 300^\circ\text{K}, 1 \leq p, \text{ torr} \leq 2$	41
		$k_{22} + k_{23} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^{14}$		$T = 297^\circ\text{K}$	52
		Referansa bakınız		-	50

Number	Reaksiyon (a)	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		A , cm ³ /mole-sec; (b)	E , cal/mole		
24	CHO + OH + CO + H ₂ O - 104.1	$k = 1 \times 10^{12}$ to 2×10^{14}		1700 ≤ T, °K ≤ 2500; 1.3 ≤ p, atm ≤ 2.8	49
		Referansa bakınız.		-	50
25	CHO + O ₂ + CO + HO ₂ - 32	5×10^{13}	1600	1030 ≤ T, °K ≤ 1115; p = 1 atm	53
		$k = 3 \times 10^{13}$		1400 ≤ T, °K ≤ 1800; p = 40 torr	14
		-	-	-	6 48
		$k = (2.4 \pm 0.5) \times 10^{12}$		T = 300°K	51
		$k = (3.4 \pm 0.7) \times 10^{12}$		T = 297°K; 1.5 ≤ p, torr ≤ 5	52
		Referansa bakınız.		-	50
26	CHO + NO + HNO + CO - 34.6	$k = (8.7 \pm 1.2) \times 10^{12}$		T = 300°K	51
27	CH ₃ OH + M + CHO + H ₂ + M + 14.4	-	-	-	6 (f)
28	CH ₃ OH + M + CH ₂ O + H + M + 28.4	-	-	-	37 (g)
29	CH ₃ OH + CH ₂ O + CH ₃ OH + CH ₃ - 3.9	-	-	-	37 (g)
30	H ₂ + M + 2H + M + 104.21	3.2×10^{14} (e)	96,000	2500 ≤ T, °K ≤ 5000; M = Ar	54

Sıra No.	E Reaksiyon (a) ı)	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		A, cm ³ /mole-sec (b)	E, cal/mole		
31	2 H + M + H ₂ + M - 104.21	$k = 2.29 \times 10^{14} (T/2870)^{-1.2}$ $k = 6.4 \times 10^{17} T^{-1} (e)$		1700 ≤ T, °K ≤ 5000	55
32	H ₂ + O + OH + H + 2.04	1.5 × 10 ¹³ $k = (1.2 \pm 0.1) \times 10^7$ 2.2 × 10 ¹⁴ $k = (2.3 \pm 1) \times 10^{13} (1)$	9400	T < 2500°K T = 320°K 1400 ≤ T, °K ≤ 1800; 0.25 ≤ p, atm ≤ 1.73 T = 300°K	55 56 57 54
33	H ₂ + OH + H ₂ O + H - 15.18	2.2 × 10 ¹³ 5.2 × 10 ¹³ (±20%)(d) 2.2 × 10 ¹³ (±50%)(d)	5150 6500 5150	- 1200 ≤ T, °K ≤ 1800 300 ≤ T, °K ≤ 2500	55 58 54
34	O ₂ + H + OH + O + 16.94	1.22 × 10 ¹⁷ T ^{-0.907} (2.2 ± 0.7) × 10 ¹⁴	16,830 16,800	1250 ≤ T, °K ≤ 2500 700 ≤ T, °K ≤ 2500	59 54
35	OH + O + O ₂ + H - 16.94	-	0	-	55
		$k = (2.3 \pm 1) \times 10^{13} (d)$		T = 300°K	54
36	O ₂ + H + M + HO ₂ + M - 47	$k = 2.5 \times 10^{15}$ (1.5 ± 0.75) × 10 ¹⁵	-990	T = 1900°K; M = O ₂ 300 ≤ T, °K ≤ 2000; M = He, Ar	14 54

Sıra No.	Reaksiyon (a)	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		$A, \text{ cm}^3/\text{mole-sec}$	$E, \text{ cal/mole}$		
37	$\text{H}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$ - 17.23	-	18,500	-	55
		$6.8 \times 10^{13} \text{ (j)}$	18,400	$300 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 2000$	54
38	$2 \text{OH} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ - 17.23	$k = (1.55 \pm 0.12) \times 10^{12}$		$T = 300^\circ\text{K}$	60
		$5.5 \times 10^{13} \text{ (125\% (d))}$	7000	$1500 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 2000$	58
		$6.3 \times 10^{12} \text{ (e)}$	1100	$300 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 2000$	54
		-	~ 1000	$700 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 1000$	55
39	$2 \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{M}$ - 51.51	$k = 5 \times 10^{15}$		$T = 1900^\circ\text{K}$	14
		$9.1 \times 10^{14} \text{ (e)}$	-5070	$700 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 1500$	54
40	$\text{OH} + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$ - 119.39	$k = 1.5 \times 10^{23} T^{-2.6}$		$\text{M} = \text{H}_2$	55
		$k = 7.5 \times 10^{23} T^{-2.6}$		$\text{M} = \text{Ar}$	55
		$k = 1.4 \times 10^{23} T^{-2} \text{ (j)}$		$1000 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 3000; \text{M} = \text{H}_2\text{O}$	54
		$k = 8.4 \times 10^{21} T^{-2} \text{ (e)}$		$1000 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 3000; \text{M} = \text{Ar}$	54
41	$\text{OH} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ - 72	$k = 5 \times 10^{13}$		$1400 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 1800; p = 40 \text{ torr}$	14
42	$\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$ - 55	$k = k_{14}$ olarak alınmıştır.		$1400 \leq T, ^\circ\text{K} \leq 1800; p = 40 \text{ torr}$	14
		Referans Bakınız			50

Sıra No.	Reaksiyon (a)	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		$A, \text{ cm}^3/\text{mole-sec} (b)$	$-E, \text{ cal/mole}$		
43	$\text{HO}_2 + \text{H} \rightarrow 2 \text{OH} - 38$	$2.5 \times 10^{14} (c)$	1890	$290 \leq T, ^\circ K \leq 1800$	54
44	$2 \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M} - 119.11$	6.8×10^{14}	-	-	55
		1.9×10^{13}	-1780	$190 \leq T, ^\circ K \leq 4000; k \text{ için hata sınırı } 190 \text{ K}^\circ \text{ için } \pm \%20 \text{ } 4000 \text{ K}^\circ \text{ için } \pm \%65$	50
45	$\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M} - 127.19$	-	2500 to 4000	-	55
		2.8×10^{12}	- 23,800	$1500 \leq T, ^\circ K \leq 3000; 2.2 \leq p, \text{ atm} \leq 6.2$	61
		$(5.8 \pm 1.1) \times 10^{13}$	0	$2100 \leq T, ^\circ K \leq 3200; f.2 \times 10^{-8} \leq [M], \text{ mole/cm}^3 \leq 1.3 \times 10^{-6}$	63
46	$\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + h\nu - 127.19$	2.36×10^{15}	4340	$250 \leq T, ^\circ K \leq 500; k \text{ için hata sınırı } \pm \%20 \text{ değişmektedir}$	50
		$I_{\text{quantum}} = 1.51 \cdot 10^{30} \left(\frac{-3180}{T} \right) \frac{\text{e}}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec}}$ $x(\text{CO})(\text{O}) (e)$		$200 \leq T, ^\circ K \leq 2000$	50
47	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O} - 8.08$	3.5×10^{12}	50,000	$2200 \leq T, ^\circ K \leq 2800; [M] = 9.0 \times 10^{-7} \frac{\text{mole}}{\text{cm}^3}$	62
		2.5×10^{12}	47,700	$1500 \leq T, ^\circ K \leq 3000;$	50
48	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H} - 25.02$	6×10^{11}	low (~ 1000)	-	55
		$k = (1.04 \pm 0.01) \times 10^{11}$		$T = 300^\circ K$	60
		$k = (2.8 \pm 0.5) \times 10^{11}$		$1600 \leq T, ^\circ K \leq 1800; p = 40 \text{ torr}$	14

Sıra No.	Reaksiyon (a)	Hız katsayısı parametreleri		Değişkenler	Referans No.
		A, cm ³ /mole-sec (b)	E, cal/mole		
48	CO + OH + CO ₂ + H - 25.02	4.0 x 10 ¹² (±25%) (g)	8000	1500 < T, °K < 2000	58
		6.31 x 10 ⁷ T ^{-1.3} (k)	-785	300 < T, °K < 2000	50

Tablo A1-b için notlar

- (a) Isıl reaksiyon standart şartlarda (298.15 K°, 0 atm) ve ısı birimi Kcal/mol. dir
- (b) Tek moleküllü reaksiyon için birim San⁻¹, üç moleküllü reaksiyon için birim cm⁶/mol dir.
- (c) K değeri üst sınırlar içindir.
- (d) Hata sınırları K ya tahvil edilmmiştir
- (e) K için değerler virgülden sonra iki basamak sayı için doğrudur
- (f) Reaksiyonda gerekli K katsayısı araştırmacı tarafından hesaplanmamıştır
- (g) Bu reaksiyon için gerekli K katsayısı literatürde alınmıştır.
- (h) k için bu değer 3 faktörüne kadar doğrudur
- (i) Araştırmacı bu reaksiyonun Arrhenius şeklinde ortaya çıkmadığını ileri sürmektedir.
- (j) k için değer 1.5 faktörüne kadar doğrudur.
- (k) k için diğer bir ifade referansa bakınız

R E F E R A N S L A R

- 1) CHIGIER, N., Energy, Combustion and Environment, Mc Graw Hill Book Company, 1981.
- 2) OBERT, F.E., Internal Combustion Engines and Air Pollution pp. 117 - 133. Harper and Row Publishers, 1973 New York.
- 3) DEAN, A.M., JOHNSON, R.L., Combustion and Flame, Vol. 37. 41-62, 1980.
- 4) KLINE, J.M. and PENNER, S.S., Rates and Mechanisms of Formaldehyde Pyrolysis and Oxidation, U.C.S.D. La Jolla Ca. 92093. (1980)
5. SULZMAN, K.G.P., KLINE, J.M., PENNER, S.S. Proc. 12th Int. Symp. on Shock Tubes and Waves, pp. 465-475. The Magnes Press. Jerusalem, Israil, (1980).
- 6) Gay, I.D., GLASS, G.P., KISTIA KOWSKY, G.P., J. Chem Phys 43, 4017 (1965).
- 7) SCHECHER, H.G. and BER, W.J., Bunsenges Phys. Chem, 73, 521, 1969.
- 8) JUST. Th. 17th Symp (Int.) On Combustion, pp. 584-585. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania 1979.
- 9) DEAN, et. al. 17 th. Symp (Int). on Combustion, pp. 557-586. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 1979.
- 10) KLEMM, R.B., J. Chem. Phys, 71, 1987, 1979.
- 11) BOWMAN, C.T., 15th Symp. (Int.) On Combustion, pp. 869-882. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania.

- 12) JUST, Th., LIFSCHITZ, A., Shock waves in Chemistry Marcel Dekker. Inc. New-York, 1983 .
- 13) JUST, Th., ROTH, P. and DOMM, R., 16th Symp. (Int.) On Combustion, pp. 961-969. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 1977.
- 14) PEETERS, J. and MAHNEN, G., 14th Symp. (Int.) On Combustion, pp. 133-146. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania, 1973.
- 15) DEAN, A.M., JOHNSON, R.L. and STEINER, D.C., Combustion and Flame 37, 41, 1980.
- 16) MITCH, A.C.G. and ZEMANSKY, M.W., Resonance Radiation and Excited Atoms. Cambridge At the University Press, 1961.
- 17) PENNER, S.S., Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, Addison Wesley Reading Moss, 1959, p. 29, Chapter 3.
- 18) PENNER, S.S., Harshbarger, F. and VALI, V., An Introduction to the use of the shock tube for determination of Physico Chemical parameter. Under Contract Nanr-220(03). U.C.S.D. Energy Center, 1955.
- 19) AKYÜZ, M., Şok Tüpünde İS Formasyonun İncelenmesi, Doçentlik Tezi, Yıldız Üniversitesi, 1979, İstanbul.
- 20) RESLER, E.L., Kontrowitz, A., The Production of High Temperature Gases in Shock Tubes: Journal of Applied Physics Volume 23, Number 12.
- 21) GAYDON, A.G. and HURLE, I.R., The Shock Tube in High Temperature Chemical Physics. Chapman and Hull Ltd. 1963, London.

- 22) SANFORD, G., Mc BRIDE, B.J., Computer Program for Calculations of Complex Chemical Equilibrium Compositions N.A.S.A. Washington D.C. 1971, NTIS as N71-37775.
- 23) PATCH, R.W., Simplified Raster System for Time Interval Measurement. University of California San Diego La Jolla 92038, 1965, (Research was supported by AF-AFOSR-650-64).
- 24) PENNER, S.S. and WEBER, D., The Journal of Chemical Physics Volume 19, Number 7, July 1951.
- 25) SPENCE, R., and WILD, W., J. Chem. Soc. London, p. 338 (1935).
- 26) KLINE, J.M. and PENNER, S.S., J. Quant Spectrosc, Radiat Transfer Vol. 22, pp. 185-189, Pergamon Press Ltd., 1980.
- 27) PENNER, S.S., OLFE, B.D., Radiation and Reentry, pp. 67-68.
- 28) INSTRUCTION Manual Perkin Elmer, IR Egypt, Vol. 1, 1952.
- 29) SULZMAN, K.G.P., HAMINS, A. and TANG, S.Y. J.Q.S.R.T. Vol. 29. No. 1, p. 41, Pergamon Press. Ltd.
- 30) HOOKER, W.J., Physics Fluids A., 1451, 1961.
- 31) BHASKARAN, K.A., FRANK, P., JUST, Th., Proc. 12th Int. Symp. On Shock Tubes and Waves, pp. 503-513. The Magnes Press, Jerusalem, Israel, 1980.
- 32) HENRICI, H. and BAUER, S.H., J. Chem Phys. 50, 1333, 1969.
- 33) KAUFMAN, F., CAN, J., Chem 47, 1917 (1969).
- 34) BLAKHNINE, C.P., VONDOOREN, J. and TIGGELEN, P.J. Van, Combustion and Flame 28, 165 (1977).

- 35) DEAN, A.M., STEINER, D.C., WANG, E.E., Combustion and Flame 32, 73 (1978).
- 36) BAULCH, D.L., DRYSDALE, D.D., HORNE, D.C., Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions Vol. 2, Butterworths, London, England (1973).
- 37) CHIEN, C.S., and Mc KENNEY, D.J., Can. J. Chem, 5.6, 992 (1972).
- 38) KLEIN, R.D., SCHEER, M.D. and SCHOENLEY, Am. Chem. Soc. 78, 50 (1955).
- 39) BRENNEN, W.R., GAY, I.D., GLASS G.P., J. Chem, Phys. 43, 2569 (1965).
- 40) Mc NESBY, J.R., SCHEER, M.D. and KLEIN, R., J. Chem. Phys. 32, 1814 (1960).
- 41) WESTENBERG, A.A., and DETTAAS, N., J. Phys. Chem 76, 2213 (1972).
- 42) NIKI, H., DABY, E.E. and WEINSTOCK, B., 12th Symp. (Int.) On Combustion, pp. 227-288. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania (1969).
- 43) ATKINSON, R., and PITTS, J.N., Jr. J. Chem. Phys, 68 (3581 (1978).
- 44) SCHEER, M.D., 5 th Symp. (Int.) on Combustion, pp. 435-446, Reinhold, New York (1955).
- 45) BITTKER, D.A. and SCULLEN, V.J., General Chemical Kinetics Computer Program for Static and Flow Reactions, with Application to Combustion and Shock-Tube, Kinetics, N.A.S.A. Washington DC (1972): T.N.D. 6586. Available as N72-15126 from the National Technical Information Service Springfield V.A. 22151.

- 46) KLINE, J.M. and PENNER, S.S., Rates and Mechanisms of Formaldehyde Pyrolysis and Oxidation
Research was supported by the U.S. Office of Naval Research Under Contract No. N00014-79-C-0261.
U.S.D. La Jolla CA 92093 (1981).
- 47) SULZMAN, K.G.P., J. Quant Spectrosc Radiat Transfer
Vol. 29, No. 1, pp. 89-92, 1983, Pergamon Press.
Ltd.
- 48) SASABE, T., YONEDA, K., KAKIHARA, N., 9th Symp. (Int.)
on Combustion, pp. 193-200, Academic Press
New York (1963).
- 49) BOWMAN, C.T., Combust, Sci and Tech. 2, 161 (1970).
- 50) BAULCH, D.L., DRYSDALE, D.D., DUXBURY, J., Evaluated
Kinetic Data for High Temperature Reactions
Vol. 3. Butterworths, London, England (1976).
- 51) REILLY, J.P., CLARK, H.J., MOORE, C.B., J. Chem. Phys.
69, 4381 (1978).
- 52) WASHIDA, N., MARTINEZ, R.I. and BAYES, K.D., Z. Naturf.
29A, 251 (1974).
- 53) COLKET, M.B., NAEGELI, D.W. and GLASSMAN, I., 16th Symp.
(Int.) on Combustion, pp. 1023-1039. The Combustion
Institute Pittsburgh, Pennsylvania (1977).
- 54) BAULCH, D.L., DRYSDALE, D.D., DUXBURY, J., Evaluated
Kinetic Data for High Temperature Reactions,
Vol. 3. Butterworths, London, England (1976).
- 55) WAGNER, Gg. H., 14th Symp. (Int.) On Combustion, pp. 27-
36. The Combustion Institute, Pittsburgh, Penn-
sylvania (1973).
- 56) CAMPBELL, I.M. and THRUSH, B.A. Trans, Faraday, Soc. 64,
1265 (1968).

- 57) SCHOTT, G.L., GETZINGER, R.W. and SEITZ, W.A., Int. J. Chem. Kinet. 6, 921 (1974).
- 58) GARDINER, W.C., et. al. 14th symp. (Int.) on Combustion, pp. 61-75. The Combustion Institute, Pittsburgh, Pennsylvania (1973).
- 59) SCHOTT, G.L., Combustion and Flame 21, 357 (1973).
- 60) WILSON, W.E. and DONOVAN, J. T. J. Chem. Phys. 47, 5455, 1967.
- 61) LIN, M.C. and BAUER, S.H. J. Chem. Phys. 50, 3377, (1969).
- 62) DEAN, A.M. and KISTIAKOWSKY, G.B., J. Chem. Phys. 53, 830 (1970).
- 63) DEAN, A.M. and STEINER, D.C., J. Chem. Phys. 66, 598, (1977).

Ö Z G E Ç M i t i Ş i

1945 yılında Malatya'da doğan Muhittin Akyüz ilk, orta ve lise öğrenimini aynı ilde tamamladı.

1965'de Yıldız Üniversitesi'nin Akşam Makina Fakültesi'ne girerek 1970 yılında Makina Mühendisi ve 1972 yılında da Makina Yüksek Mühendisi oldu.

1972'den itibaren Yıldız Üniversitesi Makina Fakültesi Motorlar Ana Bilim Dalı'nda asistan, 1976 yılında da yeter asistan oldu. 1977 yılında 1.5 yıl süre ile İngiltere'nin Leeds Üniversitesi'ne gönderilerek doçentlik çalışmalarının bir kısmını tamamladı. 1979'da ABD'nin New York eyaletinde 7 ay süre ile "Cosentini-Associate, Inc."de araştırmalarda bulundu. 1980'de doçent olan Muhittin Akyüz aynı yılda "University of California San Diego Energy Center"den sağladığı iki yıllık doktora araştırma bursu ile ABD'ne giden M. Akyüz doktora çalışmalarının deneysel kısmını da bu üniversitede ve gerekli teorik araştırmaları New York Üniversitesi'nde yaptı.

Uludağ Üniversitesi Balıkesir Mühendislik Fakültesi'nde doktora çalışmalarının geri kalan kısmını tamamlayan M. Akyüz halen aynı fakültede görev yapmaktadır.