

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MATEMATİK ANABİLİM DALI

KİMAX: REAKSİYON KİNETİK ANALİZİ İÇİN MAXİMA PAKETİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Rıdvan YAPRAK

HAZİRAN 2017

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Matematik Anabilim Dalında
Rıdvan YAPRAK Tarafından Hazırlanan**

KİMAX: REAKSİYON KİNETİK ANALİZİ İÇİN MAXİMA PAKETİ

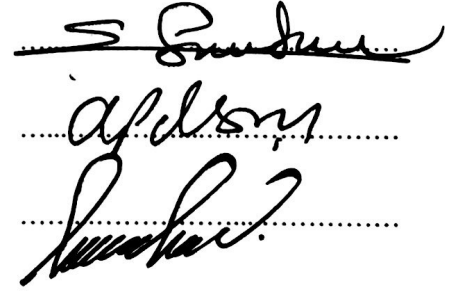
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 31 / 05 / 2017 gün ve 1704 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Erhan COŞKUN

Üye : Prof. Dr. Ömer PEKŞEN

Üye : Doç. Dr. Mehmet MERDAN

The image shows three handwritten signatures in black ink, each written over a horizontal dotted line. The signatures are cursive and appear to be the names of the jury members: Erhan Coşkun, Ömer Pekşen, and Mehmet Merdan.

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışmada ücretsiz bilgisayar cebir sistemi Maxima vasıtasıyla reaksiyon kinetik analizleri yapabilen yani kimyasal reaksiyonlara ait hız denklemlerini elde eden ve denklemleri çözüp ilgili parametrelerin çözümü nasıl değiştirdiğini kullanıcıya sunan ve tek yönlü, tek reaktifli reaksiyonlar için deneysel çalışma sonucunda elde edilen konsantrasyon verisini kullanarak hız sabiti tahmini yapan bir Maxima paketi geliştirilmiştir.

Öncelikle tez konusunun belirlenmesinden çalışmanın bu hale getirilmesi boyunca tüm destekleri için Sayın Hocam Prof. Dr. Erhan COŞKUN'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım.

Ayrıca tüm hayatım boyunca maddi, manevi desteklerini esirgemeyen başta annem Emine YAPRAK olmak üzere tüm aileme, Karadeniz Teknik Üniversitesi Matematik Bölümü'nün değerli hocalarına ve araştırma görevlilerine çok teşekkür ederim.

Rıdvan YAPRAK
Trabzon 2017

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kimax: Reaksiyon Kinetik Analizi için Maxima Paketi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Erhan COŞKUN’un sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 16/06/2017



Rıdvan YAPRAK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Molar Konsantrasyon.....	2
1.3. Kimyasal Reaksiyonun Hızı (Rate)	2
1.4. Reaksiyon Hızının Birimi	5
1.5. Kütle Etkisi Kanunu (Law of Mass Action)	5
1.6. Kimyasal Reaksiyonlar İçin Ortalama ve Anlık Hız	6
1.7. Reaksiyon Mekanizmaları	7
1.8. Elementer Reaksiyonlar ve Hız Yasaları	9
1.9. Elementer Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri.....	9
1.9.1. Unimoleküler Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri	9
1.9.2. Bimoleküler ve Tek Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri	11
1.9.3. Bimoleküler ve İki Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri	12
1.9.4. Termoleküler ve Tek Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri.....	15
1.9.5. Termoleküler ve İki Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri	17

1.9.6. Termoleküler ve Üç Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri	19
1.10. Kompleks Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri	21
1.10.1. Tersinir Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri	21
1.10.2. Sıralı Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri	22
1.10.3. Paralel Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri	22
1.10.4. Karışık Tipteki Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri	23
1.11. Enzim Reaksiyonu ve Hız Denklemleri	26
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	28
2.1. Giriş	28
2.2. Kimax	28
2.3. Kimax ile Reaksiyon Kinetik Analizleri.....	32
3. DENEYSEL VERİ YARDIMIYLA REAKSİYON HIZ SABİTİ TAHMİNİ.....	45
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	49
5. SONUÇLAR.....	50
6. ÖNERİLER.....	51
7. KAYNAKLAR	52
8. EKLER.....	54
ÖZGEÇMİŞ	

Yüksek Lisans

ÖZET

KİMAX: REAKSİYON KİNETİK ANALİZİ İÇİN MAXİMA PAKETİ

Rıdvan YAPRAK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Matematik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Erhan COŞKUN
2017, 53 Sayfa, 20 Sayfa Ek

Bu çalışmada, ücretsiz sembolik bilgisayar cebir sistemi Maxima vasıtasıyla Kimax olarak adlandırılan, kimyasal reaksiyonların kinetiklerini analiz eden bir reaksiyon kinetik analiz paketi geliştirilmiştir. Kimax, hem elementer hem de kompleks karakterdeki kimyasal reaksiyonların büyük bir sınıfına karşılık gelen adına hız denklemi de denen diferansiyel denklemleri oluşturup analiz etmektedir. Kimax, başlangıçta verilen bir reaksiyon için kullanıcıdan gerekli parametreleri aldıktan sonra reaksiyona karşılık gelen diferansiyel denklem sistemini oluşturur ardından sistemi çözüp kullanıcıya zamanla konsantrasyon değişimini grafik yoluyla gösterir. Bütün bunlara ilave olarak Kimax, tek reaktifli tek yönlü reaksiyonlar için deneysel bir çalışma sonucunda elde edildiği varsayılan ürün konsantrasyon değeri ile reaksiyon hız sabitini tahmin etmek suretiyle farklı başlangıç konsantrasyonlara sahip reaksiyonları analiz edebilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Reaksiyon Kinetiği, Maxima, Sembolik Cebir, Diferansiyel Denklemler, Davies, Swan, Campey Algoritması.

Master Thesis

SUMMARY

KİMAX: A MAXIMA PACKAGE FOR ANALYSIS OF REACTION KINETICS

Rıdvan YAPRAK

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mathematics Graduate Program
Supervisor: Prof. Erhan COŞKUN
2017, 53 Pages, 20 Pages Appendix

In this study, we develop a chemical reaction analysis package called “Kimax” using Maxima, a GNU free symbolic algebra system. Kimax derives and analyzes differential equations, also called rate equations, corresponding to a large class of chemical reactions of both reversible and irreversible types. At first, it enables user to observe differential equation or system of equations corresponding to a given reaction, and then obtains and displays desired solution components as time evolves. In addition to all these, Kimax is able to analyze reactions with different initial concentrations by estimating the reaction rate constant with the assumed product concentration value obtained as an experimental result for single reactant and irreversible reactions.

Key Words: Reaction Kinetics, Maxima, Symbolic Algebra, Differential Equations, The Algorithm of Davies, Swan, Campey.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	A → B reaksiyonunun hızı.....	3
Şekil 2.	A → ürün unimoleküler reaksiyonu için konsantrasyon değişimi.....	10
Şekil 3.	2A → ürün bimoleküler reaksiyonu için konsantrasyon değişimi.....	11
Şekil 4.	A + B → ürün (A ₀ = B ₀) reaksiyonu için ürün konsantrasyonundaki değişim...13	
Şekil 5.	A + B → ürün (A ₀ ≠ B ₀) bimoleküler reaksiyonu için ürünün konsantrasyon değişimi.....	15
Şekil 6.	3A → ürün termoleküler reaksiyonu için konsantrasyon değişimi.....	17
Şekil 7.	“tekyoniki” komutuna ait birinci block yapısı.....	30
Şekil 8.	“tekyonbir” komutuna ait ikinci block yapısı.....	30
Şekil 9.	Kimax paketinin Maxima’ya yüklenmesi.....	31
Şekil 10.	Kimax’a ait kodların “batch” komutu yardımıyla görüntülenmesi.....	31
Şekil 11.	Suyun oluşma reaksiyonu için komutun çalıştırılması.....	32
Şekil 12.	Suyun oluşma reaksiyonu için Kimax’ın hız denklemlerini elde etmesi.....	33
Şekil 13.	Suyun oluşma reaksiyonu için başlangıç konsantrasyonları ve zaman aralığının girilmesi.....	33
Şekil 14.	Suyun oluşma reaksiyonu için konsantrasyon-zaman grafiği.....	34
Şekil 15.	Kimax’ın analize devam edip edilmeyeceğini interaktif olarak sorması.....	35
Şekil 16.	Şekil 16. Suyun oluşma reaksiyonu için Kimax’ın analize devam etmesi.....	36
Şekil 17.	Farklı hız sabiti ve başlangıç koşulları ile suyun oluşma reaksiyonu için konsantrasyon değişimi.....	37
Şekil 18.	“tersinir” bir komutu ile reaksiyon kinetik analizi.....	37
Şekil 19.	Analizin sonlandırılması.....	38
Şekil 20.	“siraliuc” komutu ile reaksiyon kinetik analizi.....	39
Şekil 21.	“siraliuc” komutu için konsantrasyon değişimi.....	40
Şekil 22.	“paraleliki” komutu ile reaksiyon kinetik analizi.....	41
Şekil 23.	“paraleliki” komutu için konsantrasyon değişimi.....	41
Şekil 24.	“mixbir” komutu ile reaksiyon kinetik analizi.....	42
Şekil 25.	“mixbir” komutu için konsantrasyon değişimi.....	43

Şekil 26. “enzim” komutu için reaksiyon kinetik analizi.....	44
Şekil 27. “enzim” komutu için konsantrasyon değişim.....	44
Şekil 28. Farklı k değerleri için $f(k) = (B(t) - B_d(t))^2$ nin grafiği.....	46
Şekil 29. “ktahmin” komutunun çalıştırılması.....	47
Şekil 30. “ktahmin” ile elde edilen değerlerin analizi.....	47
Şekil 31. $k_0 = 4$ ile konsantrasyon analizi.....	48
Şekil 32. Davies, Swann, Campey Algoritması için search metodu.....	72



TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Elementer reaksiyonların moleküleritelerine göre sınıflandırılması	9
Tablo 2. Kimax'a ait komut listesi ve karşılık gelen reaksiyonlar.....	29



SEMBOLLER DİZİNİ

[A]: A türünün molar konsantrasyonu

n_A : A'nın mol sayısı

V: Hacim

dm^3 : Desimetreküp

L: Litre

$\Delta[A]$: A türünün konsantrasyonundaki değişim

Δt : Zaman değişimi

M: Molarite

s: Saniye

\propto : Orantı

δ : Delta

ε : Epsilon

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Kimyasal Kinetik, bir reaksiyonun nasıl yürüdüğü, ne hızda ilerlediği, hangi mekanizmadan (yoldan) ilerlediği ve reaksiyon hızına hangi faktörlerin nasıl etki ettiği ile ilgilenen Kimyanın bir çalışma alanıdır. Bir başka ifadeyle Kimyasal Kinetik, bir reaksiyonun başladığı andan dengeye ulaşana kadarki geçen süreçte zamana bağlı olarak değişen niceliklerin incelenmesidir. (Saçak, 1993).

Kinetik çalışmalarının büyük çoğunluğu kimyasal reaksiyonların hızlarıyla ilgilidir. Kimyasal reaksiyon hızı birçok alanda öneme sahiptir. Örneğin; süt, bozulmasına neden olan kimyasal reaksiyonları yavaşlatmak için bir buzdolabında saklanır (Chang, 2011). İçten yanmalı bir motorda düşük sıcaklıklarda yakıtın yanma hızı yavaşken yüksek sıcaklıklarda tam bir yanma reaksiyonu için saniyenin milyonda biri gibi bir süre yeterli olmaktadır. Bir otomobil sürücüsünün trafik lambasının kırmızıya dönmesi anında frene basma hızı aslında sürücünün vücudunda art arda devam eden biyokimyasal reaksiyonların hızlarıyla sınırlıdır. (Saçak, 1993). Tüm bu örnekler, kimyasal reaksiyonların hızlarının önemini göstermektedir.

Bu çalışmada amaç reaksiyonlara karşılık gelen hız denklemlerini elde eden ve çözen bir otomatizasyon aracı geliştirmektir.

Bu çalışmanın Genel Bilgiler bölümünde kimyasal reaksiyonun hızı tanımlanmış, reaksiyon hız sabiti ve mertebesi, reaksiyon mekanizması kavramları verilip elementer ve kompleks tipteki reaksiyonlar incelenmiştir. Hem elementer hem de kompleks tipteki reaksiyonlara karşılık gelen hız denklemlerinin oluşturduğu diferansiyel denklem ve denklem sistemleri elde edilmiştir. Ayrıca önemli enzimatik reaksiyonlardan biri olan Michealis-Menten enzim reaksiyonuna karşılık gelen hız denklemlerinden oluşan diferansiyel denklem sistemi elde edilmiştir. Bu denklem ve sistemlerden mümkün olanlar analitik olarak çözülmüştür.

Yapılan Çalışmalar bölümünde ise önceki bölümde incelenen reaksiyonlara karşılık gelen diferansiyel denklem sistemlerinin elde edilmesi ve çözülmesi için interaktif bir aracın gerekliliğinden bahsedilip ücretsiz bilgisayar cebir sistemi Maxima vasıtasıyla geliştirilen Kimax ve işlevleri anlatılmıştır. Kimax ile reaksiyon kinetik analizi yapılmıştır.

3. bölümde deneysel bir çalışma sonucunda elde edildiği varsayılan ürün konsantrasyon değeri yardımıyla tek yönlü ve tek reaktifli reaksiyonlara ait hız sabiti tahmin metodu ve Kimax'a ait bu metodu kullanan program anlatılmıştır. Bu hız sabiti tahmini Davies, Swann, Campey Algoritması yardımıyla yapılmıştır.

Ek kısmında ise geliştirilen Maxima programları ve Davies, Swann, Campey Algoritması sunulmuştur.

1.2. Molar Konsantrasyon

Bu tezde, homojen ve sabit hacimdeki kimyasal sistemler dikkate alınmıştır. Bu iki kısıtlama altında kimyasal sistemleri, mevcut türlerin konsantrasyonları açısından tanımlamak faydalı olacaktır.

$$[A] = \frac{n_A}{V} \quad (1)$$

Buradaki $[A]$, A türünün konsantrasyonu, V hacmi, n_A da A'nın bu hacimdeki miktarını mol cinsinden göstermektedir. (1)'de verilen konsantrasyon molar konsantrasyondur. Bu konsantrasyonun SI birimi $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ($=\frac{\text{mol}}{\text{L}}$) dir (IUPAC, 2007).

1.3. Kimyasal Reaksiyonun Hızı (Rate)

Reaksiyon hızı reaktif derişiminin veya ürün derişiminin zamanla değışimidir. Bir reaksiyonun hızı o reaksiyonun reaktiflerinden ya da ürünlerinden herhangi biri cinsinden ifade edilebilir. Reaksiyonların çoğunun hızı, başlangıç anından dengeye ulaşıncaya kadar sabit olmayıp sürekli olarak düzgün bir şekilde değışir. Bunun nedeni de başlangıçta reaktifler arasında büyük olan etkin çarpışma sayısının, reaksiyon ilerledikçe ürün oluşumu nedeniyle reaktif derişimindeki azalma sonucu, gittikçe azalmasıdır. (Petrucci, 2017).

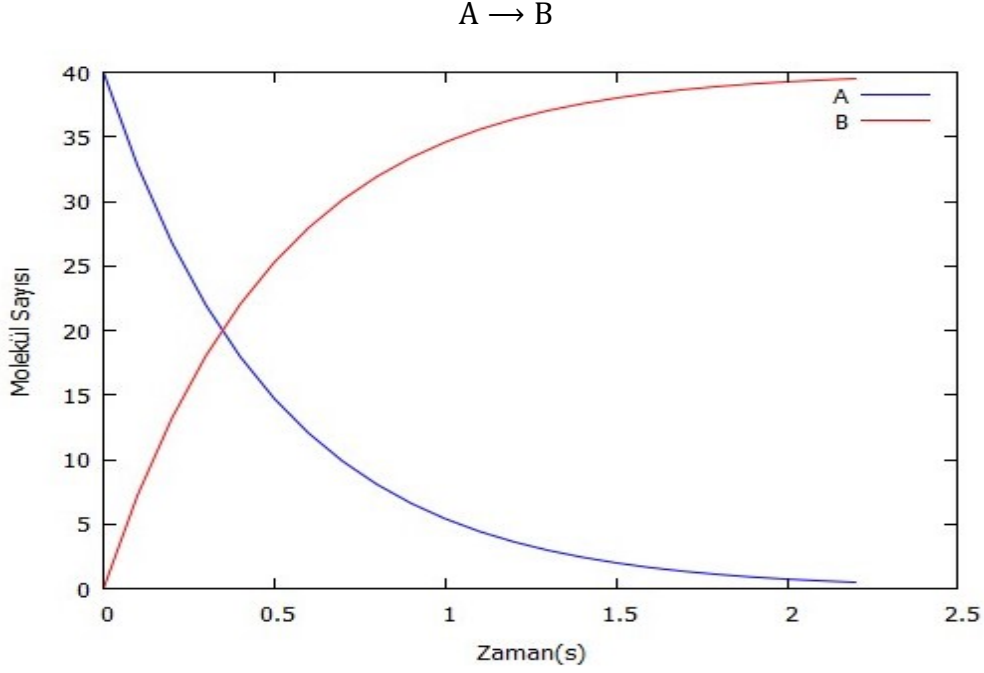
Herhangi bir tepkime genel olarak

reaktifler \rightarrow ürünler

ile gösterilir ve reaksiyon süresince ürün molekülleri oluşurken reaktif molekülleri

harcandır. Sonuç olarak bir reaksiyonun ilerleyişi reaktif derişimlerdeki azalma ya da ürün derişimlerdeki artma ile takip edilir.

Şekil 1’de A moleküllerinin B moleküllerine dönüştüğü basit bir reaksiyonda A ve B nin moleköl sayısındaki değişim gösterilmektedir



Şekil 1. $A \rightarrow B$ reaksiyonunun hızı

Şekil 1’den de görüldüğü üzere A moleküllerinin sayısı azalmakta B moleküllerinin sayısı artmaktadır. A reaktifinin B ürününe dönüşümü için hız,

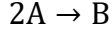
$$\text{hız} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad (2.a)$$

$$\text{hız} = +\frac{\Delta[B]}{\Delta t} \quad (2.b)$$

ifadeleri ile verilir (Atkins ve Paula, 2009). (2.a)’daki $\Delta[A]$ ve (2.b)’deki $\Delta[B]$, belirli bir Δt zaman aralığındaki derişimlerde, molar konsantrasyon biriminden meydana gelen değişimlerdir. A’nın derişimi zamanla azaldığı için ΔA negatif işaretlidir. Reaksiyon hızı pozitif bir nicelik olduğundan hızın değerini pozitif yapmak için hız ifadesinde bir eksi işarete ihtiyaç vardır. Diğer yandan ΔB zaten pozitif bir nicelik olduğundan ürün oluşma

hızında eksi işaretine gerek yoktur. (2.a)'da ve (2.b)'de verilen hız Δt zaman aralığındaki ortalama hızı ifade etmektedir. (House, 2007).

Yukarıda verilerden daha karmaşık reaksiyonların hız ifadelerini yazarken dikkatli olmak gerekir. Örneğin,



tepkimesinde bir mol B oluştuğunda iki mol A harcanır. Bu nedenle A'nın harcanması B'nin oluşmasından iki kat daha hızlıdır. Reaksiyon hızı

$$\text{hız} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} \text{ ya da } \text{hız} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

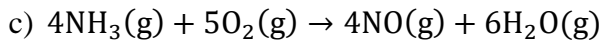
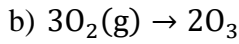
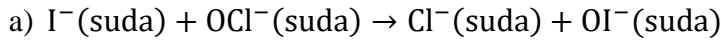
şeklinde yazılabilir.

Tanım 1.3.1. $aA + bB + \dots \rightarrow pP + qQ + \dots$ genel reaksiyonu için hız,

$$\text{hız} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \dots = +\frac{1}{p} \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = +\frac{1}{q} \frac{\Delta[Q]}{\Delta t} = \dots \quad (3)$$

şeklindedir (Petrucci, 2017).

Örnek 1.3.2. Aşağıdaki reaksiyonların hız ifadelerini, reaktiflerin harcanma ve ürünlerin oluşma hızları cinsinden yazınız (Chang, 2011).



Çözüm

a) Stokiyometrik katsayılar 1 olduğu için,

$$\text{hız} = -\frac{\Delta[I^-]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[OCl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[Cl^-]}{\Delta t} = \frac{\Delta[OI^-]}{\Delta t}$$

b) Bu reaksiyonda katsayılar 3 ve 2 olduğundan

$$\text{hız} = -\frac{1}{3} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \frac{\Delta[\text{O}_3]}{\Delta t}$$

c) Bu reaksiyonda katsayılar 4,5,4,6 olduğundan

$$\text{hız} = -\frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NH}_3]}{\Delta t} = -\frac{1}{5} \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{4} \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = \frac{1}{6} \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\Delta t}$$

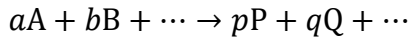
1.4. Reaksiyon Hızının Birimi

$$\text{Hız} = -\frac{\Delta[\text{Reaktif}]}{dt} = \frac{\Delta[\text{Ürün}]}{dt} \quad (4)$$

olduğundan hızın boyutu $[\text{hız}] = \frac{[\text{konsantrasyon}]}{[\text{zaman}]}$ dır. Konsantrasyonun SI birimi $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$, zaman birimi de saniye olup reaksiyon hızının birimi $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3\text{s}^{-1}}$ dir. Ayrıca $\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3\text{s}^{-1}} = \frac{\text{M}}{\text{s}}$ dir.

1.5. Kütle Etkisi Kanunu (Law of Mass Action)

Kütle Etkisi Kanunu, 1864'te Guldberg ve Waage tarafından ifade edilmiştir ve reaksiyon hızı üzerinde reaktif konsantrasyonlarının etkisi olduğunu söyler. Yani kütle etkisi kanununa göre kimyasal reaksiyonun hızı, reaktiflerin konsantrasyonlarının çarpımına orantılıdır. (Guldberg ve Waage, 1864).



hipotetik reaksiyonu için

$$\text{hız} \propto [\text{A}]^x [\text{B}]^y \dots \quad (5)$$

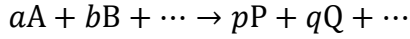
Buradan bir k orantı sabiti ile

$$\text{hız} = k[\text{A}]^x [\text{B}]^y \dots \quad (6)$$

elde edilir.

(6)'daki bağıntıya hız yasası (rate law) adı verilir. Bir reaksiyon hız yasasında hangi derişim terimlerinin hangi üslerle yer alacağı, yani (6) bağıntısı deneysel yollarla belirlenir. (Steinfeld vd, 1999).

Tanım 1.5.1. Aşağıda verilen



gibi genel bir reaksiyon için hız yasası

$$\text{hız} = k[A]^m[B]^n \dots \quad (7)$$

dir. (Steinfeld vd, 1999).

Burada k hız sabiti, m ve n sırasıyla A ya göre reaksiyonun derecesi ve B ye göre reaksiyonun derecesi, $m + n + \dots$ ise tüm reaksiyonun derecesi olarak adlandırılır. Hız yasasındaki m ve n üsleri reaksiyondaki stokiyometrik katsayılar olan a ve b ye eşit olmak zorunda değildirler. Bu m ve n üsleri de tıpkı hız sabiti gibi deneysel olarak belirlidirler (Petrucci, 2017).

Hız yasasında sadece gaz ve çözelti (aqua) halindeki reaksiyona giren maddeler yazılır. Çünkü katı ve sıvıların molariteleri sabittir (IUPAC, 2017).

1.6. Kimyasal Reaksiyonlar İçin Ortalama ve Anlık Hız



reaksiyonu göz önüne alınsın. (3)'de tanımlanan reaksiyon hızına ortalama hız denir. Yani,

$$\text{ortalama hız} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \dots = \frac{1}{p} \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{1}{q} \frac{\Delta[Q]}{\Delta t} = \dots \quad (9)$$

Tanım 1.6.1. (8)'deki genel reaksiyon göz önüne alınsın.

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (10)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} -\frac{\Delta[B]}{\Delta t} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (11)$$

⋮

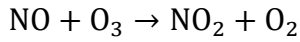
$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{d[P]}{dt} \quad (12)$$

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta[Q]}{\Delta t} = \frac{d[Q]}{dt} \quad (13)$$

olduğundan (10), (11), (12) ve (13) anlık hızlardır.

1.7. Reaksiyon Mekanizmaları

Bazı reaksiyonlar için, reaksiyon hız yasasında yer alan maddelerin kuvvetleri, bu maddelerin denkleştirilmiş kimyasal denklemdeki stokiyometrik katsayılarıyla aynıdır. Örneğin,



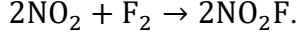
reaksiyonu için hız yasası

$$\text{hız} = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

şeklindedir ve dereceyle tepkimeye giren tanecik sayısı eşittir (Wright, 2004).

Örnekte olduğu gibi eğer bir reaksiyon yazıldığı gibi yürüyorsa, yani bir başka reaksiyon basamağı içermiyorsa elementer reaksiyon adını alır. Elementer reaksiyonların hızları kimyasal denklemden yazılabilir ve dereceleri reaksiyona giren tanecik sayısına eşittir. (Saçak, 1993).

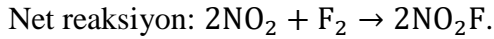
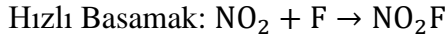
Her reaksiyon için reaksiyon derecesinin denkleştirilmiş kimyasal denkleme bakılarak belirlenebileceği düşünülmemelidir. Örneğin, nitrojen dioksit ve floridan nitryl fluoride oluşma reaksiyonu göz önüne alınsın



Bu reaksiyon için hız yasası deneysel olarak

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

şeklinde bulunmuştur (Wright, 2004). Kimyasal denklemdeki 3 gibi görünen derece gerçekte hız yasasından $1 + 1 = 2$ olduğu görülmektedir. Bu durum reaksiyonun yazıldığı gibi değil başka reaksiyon basamakları üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Yani reaksiyon kompleks karakterdedir. Bu reaksiyon aşağıdaki elementer reaksiyon adımları üzerinden yürür.



Bir reaksiyonun yürüdüğü elementer reaksiyon basamaklarının hepsi birden reaksiyon mekanizmasını oluşturur. Bu mekanizmalarda reaksiyon hızı mekanizmada yer alan yavaş basamağın hızına eşittir. Yukarıdaki mekanizmada ilk tepkime yavaş yürüyen basamak olup bu basamak için hız yasası yazılırsa

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

bağıntısı elde edilir. Mekanizmada yer alan F molekülü yavaş basamakta oluşup diğer basamakta harcanarak denkleştirilmiş reaksiyon denkleminde yer almamıştır. Yani reaksiyonun bir ara ürünüdür.

1.8. Elementer Reaksiyonlar ve Hız Yasaları

Tek bir reaksiyon adımında reaktiflerin direkt olarak ürünlere dönüştüğü reaksiyonlara elementer reaksiyonlar denir (Lente, 2015).

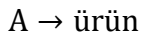
Elementer bir reaksiyondaki reaktif sayısına molekülerite denir. Elementer reaksiyonların moleküleritelerine göre sınıflandırılması aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1. Elementer reaksiyonların moleküleritelerine göre sınıflandırılması (URL-4, 2017)

Molekülerite	Reaksiyon	Hız Yasası	Örnek Reaksiyon
Unimoleküler	$A \rightarrow \text{Ürün}$	$R = k[A]$	$N_2O_{4(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$
Bimoleküler	$A + A \rightarrow \text{Ürün}$	$R = k[A]^2$	$2NOCl \rightarrow 2NO_{(g)} + CO_{2(g)}$
	$A + B \rightarrow \text{Ürün}$	$R = k[A][B]$	$CO_{(g)} + NO_{3(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + CO_{2(g)}$
Termoleküler	$A + A + A \rightarrow \text{Ürün}$	$R = k[A]^3$	Nadir görülmektedir.
	$A + A + B \rightarrow \text{Ürün}$	$R = k[A]^2[B]$	$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$
	$A + B + C \rightarrow \text{Ürün}$	$R = k[A][B][C]$	$H + O_{2(g)} + M \rightarrow HO_{2(g)} + M$

1.9. Elementer Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri

1.9.1. Unimoleküler Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri



unimoleküler reaksiyonu göz önüne alınsın. $[A] = [A]_t$ olmak üzere $[A]_0 = A_0$ olsun. Tanım 1.3.1 ve Tanım 1.5.1. den dolayı

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \quad (14)$$

Buradan,

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

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

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

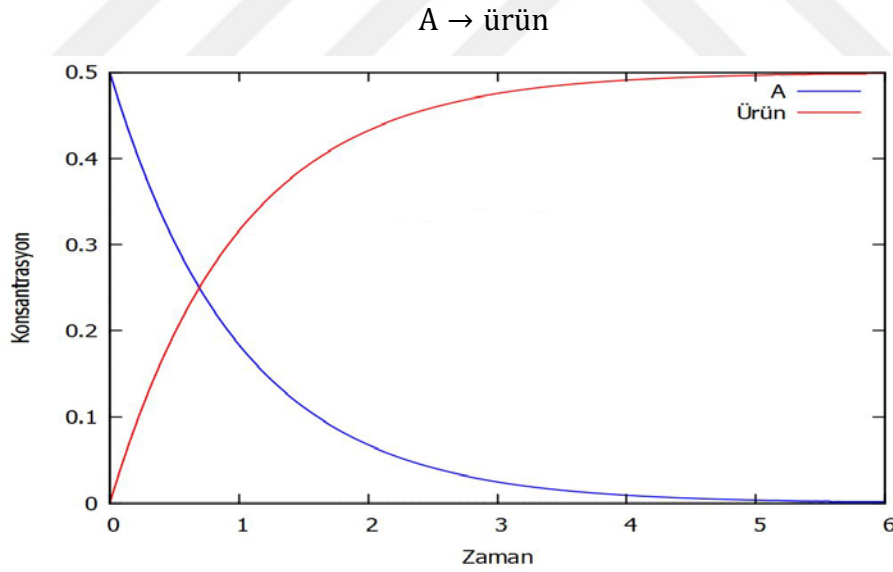
$[A]_0 = A_0$ olduğundan $c = \ln[A]_0$ dir. Buradan

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

$$[A]_t = A_0 e^{-kt} \quad (15)$$

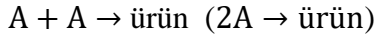
elde edilir.

Bu reaksiyon türü (14)'ten görüldüğü üzere 1. dereceden bir reaksiyondur. Aşağıda $A_0 = 0.5$ başlangıç koşullu reaksiyon boyunca A'nın ve ürünün konsantrasyon değişiminin grafiği verilmiştir.



Şekil 2. A → ürün unimoleküler reaksiyonu için konsantrasyon değişimi

1.9.2. Bimoleküler ve Tek Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri



reaksiyonu göz önüne alınsın. $[A] = [A]_t$ olmak üzere $[A]_0 = A_0$ olsun. Tanım 1.3.1 ve Tanım 1.5.1. den dolayı

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2 \quad (16)$$

elde edilir. Buradan

$$\int -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = \int k[A]^2$$

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

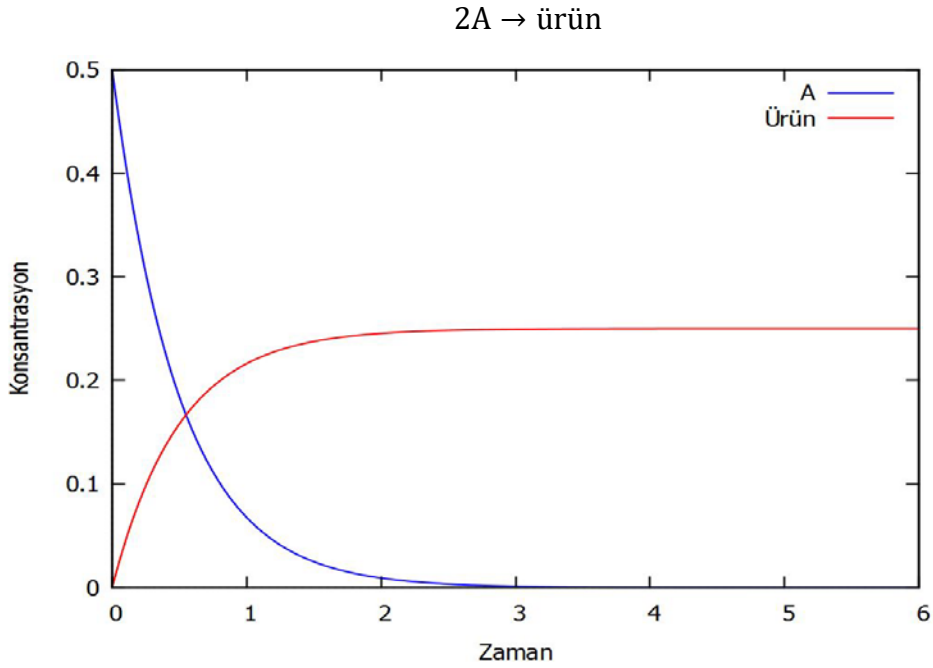
$$-\frac{1}{A} = -2kt + c$$

$[A]_0 = A_0$ olduğundan $c = -\frac{1}{A_0}$ dır. Buradan

$$\frac{1}{[A]_t} = \frac{1}{A_0} + 2kt \quad (17)$$

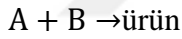
elde edilir.

Bu reaksiyon türü (16)'dan görüldüğü üzere 2. dereceden bir reaksiyondur. Aşağıda $A_0 = 0.5$ başlangıç koşullu reaksiyon boyunca A'nın ve ürünün konsantrasyon değişiminin grafiği verilmiştir.



Şekil 3. $2A \rightarrow \text{ürün}$ bimoleküler reaksiyonu için konsantrasyon değişimi

1.9.3. Bimoleküler ve İki Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri



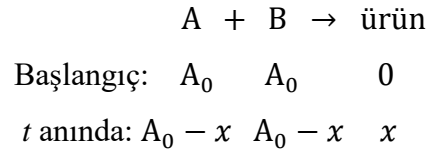
reaksiyonu göz önüne alınsın. $[A] = [A]_t$, $[B] = [B]_t$ olmak üzere $[A]_0 = A_0$ ve $[B]_0 = B_0$ olsun. Tanım 1.3.1 ve Tanım 1.5.1. den dolayı

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B] \quad (18)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k[A][B] \quad (19)$$

(18) ve (19)'dan görüldüğü üzere bu reaksiyona karşılık diferansiyel denklem sisteminin analitik olarak çözümü mümkün değildir. Ancak (Upadhyay, 2006), kaynağında elementer tipteki reaksiyonlar için aşağıdaki şekilde bir analitik çözüm önermiştir.

1. A ve B'nin başlangıç konsantrasyonları aynı olsun. Yani $A_0 = B_0$ olsun.



$$\frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)(A_0 - x) = (A_0 - x)^2; x(0) = 0 \quad (20)$$

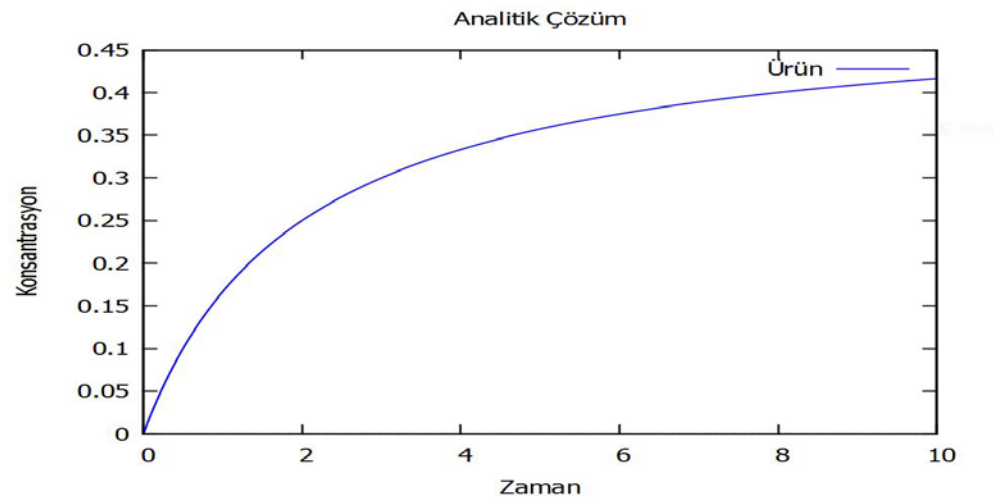
$$\int \frac{dx}{(A_0 - x)^2} = \int k dt$$

$$(A_0 - x)^{-1} = kt + c \xrightarrow{x(0)=0} c = \frac{1}{A_0}$$

$$\frac{1}{(A_0 - x)} = kt + \frac{1}{A_0}$$

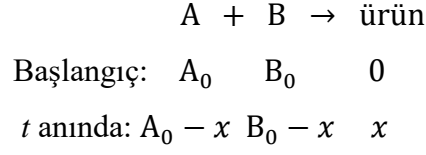
$$x(t) = \frac{A_0^2 kt}{A_0 kt + 1} \quad (21)$$

elde edilir. Buradaki $x(t)$ aslında reaksiyonda oluşan ürünün konsantrasyon değişiminin bir fonksiyonudur. $k = 1$ ve $A_0 = B_0 = 0.5$ için ürünün konsantrasyon değişimi aşağıdaki şekildedir.



Şekil 4. $A + B \rightarrow \text{ürün}$ ($A_0 = B_0$) reaksiyonu için ürün konsantrasyonundaki değişimi

2. A ve B'nin başlangıç konsantrasyonları farklı olsun. Yani $A_0 \neq B_0$ olsun.



$$\frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)(B_0 - x); x(0) = 0 \quad (22)$$

$$\frac{dx}{(A_0 - x)(B_0 - x)} = k dt$$

Eşitliğin sol tarafı için kısmi kesirlere ayırma metodu kullanılırsa,

$$\frac{1}{(A_0 - x)(B_0 - x)} = \frac{p}{(A_0 - x)} + \frac{q}{(B_0 - x)}$$

$$p(B_0 - x) + q(A_0 - x) = 1$$

$$x = A_0 \rightarrow p = \frac{1}{B_0 - A_0}; x = B_0 \rightarrow q = \frac{1}{A_0 - B_0} \quad (23)$$

elde edilir. Şimdi integral alınırsa

$$\int \frac{dx}{(B_0 - A_0)(A_0 - x)} - \int \frac{dx}{(B_0 - A_0)(B_0 - x)} = \int k dt$$

$$\left[-\frac{1}{B_0 - A_0} \ln(A_0 - x) \right] - \left[-\frac{1}{B_0 - A_0} \ln(B_0 - x) \right] = kt + c$$

$$\frac{1}{B_0 - A_0} (\ln(B_0 - x) - \ln(A_0 - x)) = kt + c$$

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \ln \left(\frac{B_0 - x}{A_0 - x} \right) = kt + c$$

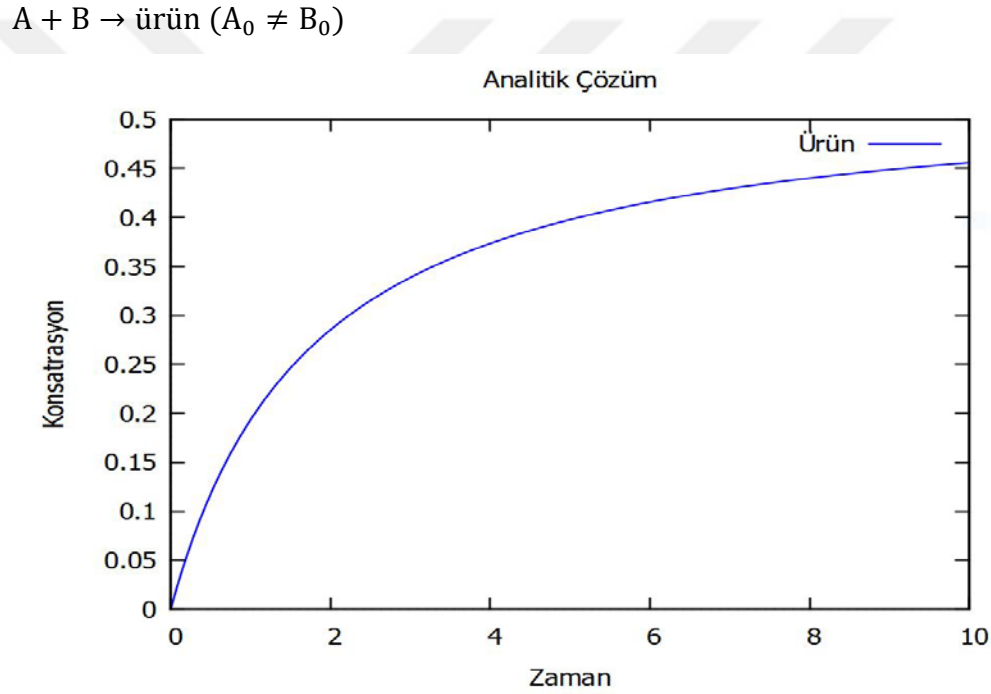
$$x(0) = 0 \text{ olduğundan } c = \frac{1}{B_0 - A_0} \ln \left(\frac{B_0}{A_0} \right)$$

$$\frac{1}{B_0 - A_0} \ln \left(\frac{B_0 - x}{A_0 - x} \right) = kt + \frac{1}{B_0 - A_0} \ln \left(\frac{B_0}{A_0} \right) \quad (24)$$

elde edilir. (24) yeniden düzenlenirse

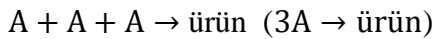
$$x(t) = \frac{A_0 B_0 e^{B_0 kt - A_0 kt} - A_0 B_0}{B_0 e^{B_0 kt - A_0 kt} - A_0} \text{ dır.} \quad (25)$$

$k = 1, A_0 = 0.5$ ve $B_0 = 0.6$ için $x(t)$ 'nin yani ürünün konsantrasyon değişiminin grafiği aşağıdaki şekildedir.



Şekil 5. A + B → ürün ($A_0 \neq B_0$) bimoleküler reaksiyonu için ürünün konsantrasyon değişimi

1.9.4. Termoleküler ve Tek Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri



reaksiyonu göz önüne alınsın. $[A] = [A]_t$ olmak üzere $[A]_0 = A_0$ olsun. Tanım 1.3.1 ve Tanım 1.5.1. den dolayı

$$-\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^3 \quad (26)$$

elde edilir. Buradan

$$\int -\frac{1}{3} \frac{d[A]}{dt} = \int k[A]^3$$

$$\int \frac{d[A]}{[A]^3} = \int -3kdt$$

$$-\frac{1}{2A^2} = -3kt + c$$

$[A]_0 = A_0$ olduğundan $c = -\frac{1}{2A_0^2}$ dir. Buradan

$$\frac{1}{[A]^2} = 6kt + \frac{1}{[A]_0^2} \quad (27)$$

elde edilir. (27) yeniden düzenlenirse

$$[A]_t = -\frac{A_0}{\sqrt{6A_0^2kt+1}} \quad (28)$$

ve

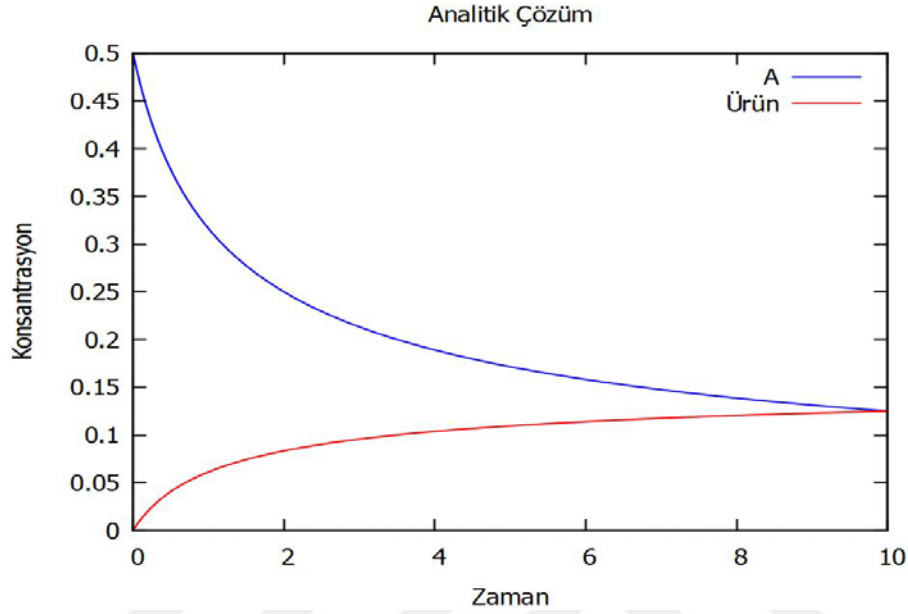
$$[A]_t = \frac{A_0}{\sqrt{6A_0^2kt+1}} \quad (29)$$

elde edilir. Konsantrasyon değerleri madde miktarını ifade ettiğinden negatif olamaz. Dolayısıyla termoleküler ve tek reaktifli reaksiyonlar için

$$[A]_t = \frac{A_0}{\sqrt{6A_0^2kt+1}} \quad (30)$$

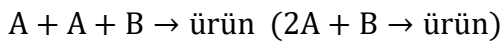
dir.

Bu reaksiyon türü (26)'dan görüldüğü üzere 3. dereceden bir reaksiyondur. Aşağıda $A_0 = 0.5$ başlangıç koşullu reaksiyon boyunca A'nın ve ürünün konsantrasyon değişiminin grafiği verilmiştir.



Şekil 6. $3A \rightarrow$ ürün termoleküler reaksiyonu için konsantrasyon değişimi

1.9.5. Termoleküler ve İki Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri



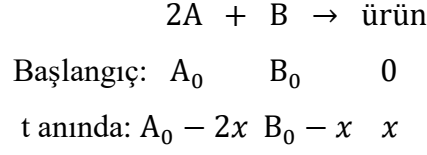
reaksiyonu göz önüne alınsın. $[A] = [A]_t$, $[B] = [B]_t$ olmak üzere $[A]_0 = A_0$ ve $[B]_0 = B_0$ olsun. Tanım 1.3.1 ve Tanım 1.5.1. den dolayı

$$-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2[B] \quad (31)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k[A]^2[B] \quad (32)$$

dir. Bu sistem nonlineer olduğundan analitik olarak çözülememektedir. Bimoleküler ve iki reaktifli reaksiyonlar için önerilen analitik çözüm yöntemi burada da kullanılabilir.

A ve B'nin başlangıç konsantrasyonları aynı olsun. Yani $A_0 = B_0$ olsun.



$$\frac{dx}{dt} = k(A_0 - 2x)^2(B_0 - x); x(0) = 0 \quad (33)$$

$$\ln \left(\frac{2x-A_0}{x-A_0} \right) \frac{1}{(A_0-2B_0)^2} - \frac{1}{(4B_0-2A_0)x-2A_0B_0+A_0^2} = kt + c$$

$A_0 = B_0$ olduğundan

$$\ln \left(\frac{2x-A_0}{x-A_0} \right) \frac{1}{A_0^2} - \frac{1}{(2A_0)x-A_0^2} = kt + c$$

elde edilir. $x(0) = 0$ olduğundan

$$c = \ln \left(\frac{A_0}{B_0} \right) \frac{1}{(A_0-2B_0)^2} + \frac{1}{2A_0B_0-A_0^2} \text{ dir.}$$

$A_0 = B_0$ olduğundan

$$c = \frac{1}{A_0^2} \text{ olur.}$$

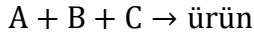
Buradan

$$\ln \left(\frac{2x-A_0}{x-A_0} \right) \frac{1}{A_0^2} - \frac{1}{(2A_0)x-A_0^2} = kt + \frac{1}{A_0^2} \quad (34)$$

elde edilir.

Görüldüğü üzere elde edilen çözüm kapalı bir çözümdür. Bu nedenle hem reaktif hem de ürün için konsantrasyon değişim grafiğini incelemek güçleşmektedir. Benzer şekilde başlangıç konsantrasyonlarının farklı olduğu durumda yani $A_0 \neq B_0$ durumunda da aynı sorunlarla karşılaşılmaktadır.

1.9.6. Termoleküler ve Üç Reaktifli Reaksiyonlar İçin Hız Denklemleri



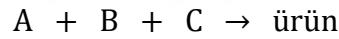
reaksiyonu göz önüne alınsın. $[A] = [A]_t$, $[B] = [B]_t$ ve $[C] = [C]_t$ olmak üzere $[A]_0 = A_0$, $[B]_0 = B_0$ ve $[C]_0 = C_0$ olsun. Tanım 1.3.1 ve Tanım 1.5.1. den dolayı

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A][B][C] \quad (35)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k[A][B][C] \quad (36)$$

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[A][B][C] \quad (37)$$

diferansiyel denklem sistemi elde edilir. Bu sistem ve verilen başlangıç koşulları ile analitik çözüm mevcut değildir.



$$\text{Başlangıç: } A_0 \quad B_0 \quad C_0 \quad 0$$

$$t \text{ anında: } A_0 - x \quad B_0 - x \quad C_0 - x \quad x$$

$$\frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)(B_0 - x)(C_0 - x) \quad (38)$$

$$\frac{dx}{(A_0 - x)(B_0 - x)(C_0 - x)} = k dt$$

Eşitliğin sol tarafı için basit kesirlere ayırma metodu kullanılırsa,

$$\frac{1}{(A_0 - x)(B_0 - x)(C_0 - x)} = \frac{p}{(A_0 - x)} + \frac{q}{(B_0 - x)} + \frac{r}{(C_0 - x)}$$

$$p(B_0 - x) + (C_0 - x) + q(A_0 - x)(C_0 - x) + r(A_0 - x)(B_0 - x) = 1$$

$$x = A_0 \rightarrow p = \frac{1}{(B_0 - A_0)(C_0 - A_0)},$$

$$x = B_0 \rightarrow q = \frac{1}{(A_0 - B_0)(C_0 - B_0)},$$

$$x = C_0 \rightarrow r = \frac{1}{(A_0 - C_0)(B_0 - C_0)},$$

elde edilir. Şimdi integral alınır

$$\int \frac{1}{(B_0 - A_0)(C_0 - A_0)(A_0 - x)} dx + \int \frac{1}{(A_0 - B_0)(C_0 - B_0)(B_0 - x)} dx + \int \frac{1}{(A_0 - C_0)(B_0 - C_0)(C_0 - x)} dx$$

$$= \int k dt$$

$$-\frac{1}{(B_0 - A_0)(C_0 - A_0)} \ln(A_0 - x) - \frac{1}{(A_0 - B_0)(C_0 - B_0)} \ln(B_0 - x)$$

$$-\frac{1}{(A_0 - C_0)(B_0 - C_0)} \ln(C_0 - x) = kt + c$$

$x(0) = 0$ olduğundan

$$c = -\frac{1}{(B_0 - A_0)(C_0 - A_0)} \ln(A_0) - \frac{1}{(A_0 - B_0)(C_0 - B_0)} \ln(B_0) - \frac{1}{(A_0 - C_0)(B_0 - C_0)} \ln(C_0)$$

elde edilir. Bu değer yerine yazılırsa

$$\frac{1}{(B_0 - A_0)(C_0 - A_0)} \ln\left(\frac{A_0}{A_0 - x}\right) + \frac{1}{(A_0 - B_0)(C_0 - B_0)} \ln\left(\frac{B_0}{B_0 - x}\right) + \frac{1}{(A_0 - C_0)(B_0 - C_0)} \ln\left(\frac{C_0}{C_0 - x}\right) = kt$$

elde edilir.

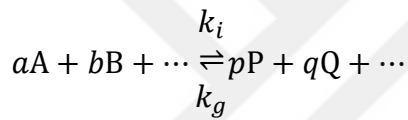
Görüldüğü üzere başlangıç konsantrasyonlarının farklı varyasyonlarıyla analitik çözüm elde edilebilmektedir. Fakat reaksiyon kompleksleştikçe elde edilen çözümlerin kapalılığı türlerin konsantrasyonunun değişimini incelemeyi zorlaştırmaktadır.

1.10. Kompleks Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri

1.8. ve 1.9'da elementer reaksiyonlar ve onlara ait reaksiyon hız denklemleri ele alınıp analitik olarak çözüm yolları verilmiştir. Elementer reaksiyonlar tek adımda reaktiflerin ürünlere dönüştüğü reaksiyonlar olarak tanımlanmıştır. Çoğu kimyasal reaksiyon elementer değil komplekstir. Kompleks reaksiyonlar elementer reaksiyon adımlarından oluşan mekanizmalara sahiptirler. Bu reaksiyonlarda reaktif veya reaktifler direkt olarak ürün veya ürünlere dönüşmezler (Espenson, 1995).

Kompleks reaksiyonlar tersinir, sıralı, paralel ve karışık tipteki reaksiyonlar olmak üzere dört sınıfta incelenir (Lente, 2015).

1.10.1. Tersinir Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri



tipindeki reaksiyonlara tersinir reaksiyonlar denir. Tersinir reaksiyonlarda görüldüğü üzere ileri ve geri olmak üzere iki reaksiyon adımı ve iki hız sabiti bulunmaktadır. Bu tipteki reaksiyonlar için hız denklemleri Tanım 1.3.1 ve Tanım 1.5.1. den dolayı aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -k_i[A]^a[B]^b \dots + k_g[P]^p[Q]^q \dots; [A]_0 = A_0 \quad (39)$$

$$\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -k_i[A]^a[B]^b \dots + k_g[P]^p[Q]^q \dots; [B]_0 = B_0 \quad (40)$$

⋮

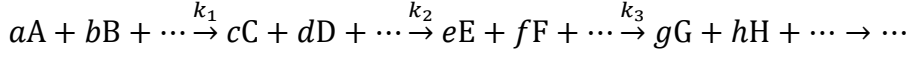
$$\frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = k_i[A]^a[B]^b \dots - k_g[P]^p[Q]^q \dots; [P]_0 = 0 \quad (41)$$

$$\frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k_i[A]^a[B]^b \dots + k_g[P]^p[Q]^q \dots; [Q]_0 = 0 \quad (42)$$

Tersinir reaksiyonlara karşılık gelen diferansiyel denklem sistemleri birer nonlineer diferansiyel denklem sistemidirler. Bu nedenle sayısal bir yöntemle çözülebilirler.

1.10.2. Sıralı Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri

Sıralı reaksiyonlar tersinemez reaksiyon adımlarından oluşan reaksiyon dizileridir.



tipindeki reaksiyonlara sıralı reaksiyonlar denir. Bu tipteki reaksiyonlar için hız denklemleri

Tanım 1.3.1 ve Tanım 1.5.1. den dolayı aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A]^a[B]^b \dots; [A]_0 = A_0 \quad (43)$$

$$\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = -k_1[A]^a[B]^b \dots; [B]_0 = B_0 \quad (44)$$

⋮

$$\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k_1[A]^a[B]^b \dots - k_2[C]^c[D]^d \dots; [C]_0 = 0 \quad (45)$$

$$\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = k_1[A]^a[B]^b \dots - k_2[C]^c[D]^d \dots; [D]_0 = 0 \quad (46)$$

⋮

$$\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = k_2[C]^c[D]^d \dots - k_3[E]^e[F]^f \dots; [E]_0 = 0 \quad (47)$$

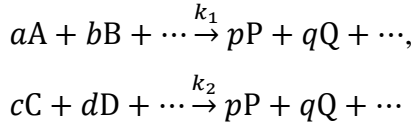
$$\frac{1}{f} \frac{d[F]}{dt} = k_2[C]^c[D]^d \dots - k_3[E]^e[F]^f \dots; [F]_0 = 0 \quad (48)$$

⋮

Görüldüğü üzere sıralı reaksiyonlara karşılık gelen diferansiyel denklem sistemleri nonlineerdir. Ayrıca kimyasal tür sayısı arttıkça denklemler gittikçe karmaşıklaşmaktadır.

1.10.3. Paralel Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri

Reaksiyondaki farklı reaktif veya reaktifler birden fazla reaksiyon yoluyla aynı ürün veya ürünler oluşturuyorsa böyle reaksiyonlara paralel reaksiyonlar denir.



tipindeki reaksiyonlara paralel reaksiyonlar denir. Bu tipteki reaksiyonlar için hız denklemleri Tanım 1.3.1 ve Tanım 1.5.1. den dolayı aşağıdaki gibidir.

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A]^a [B]^b \dots \quad (49)$$

$$-\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A]^a [B]^b \dots \quad (50)$$

⋮

$$-\frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = k_2 [C]^c [D]^d \dots \quad (51)$$

$$-\frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt} = k_2 [C]^c [D]^d \dots \quad (52)$$

⋮

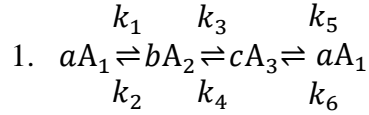
$$\frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]^a [B]^b \dots + k_2 [C]^c [D]^d \dots \quad (53)$$

$$\frac{1}{q} \frac{d[Q]}{dt} = k_1 [A]^a [B]^b \dots + k_2 [C]^c [D]^d \dots \quad (54)$$

Görüldüğü üzere sıralı reaksiyonlara karşılık gelen diferansiyel denklem sistemleri nonlineerdir. Ayrıca kimyasal tür sayısı arttıkça denklemler gittikçe karmaşıklaşmaktadır.

1.10.4. Karışık Tipteki Reaksiyonlar ve Hız Denklemleri

Karışık tipteki reaksiyon tipi aslında tersinir, sıralı, paralel ve elementer reaksiyon adımlarından birden fazlasını içinde barındıran reaksiyon tipidir. Bu reaksiyona ait sınıflandırma (Bamford, 1969) kaynağından alınmıştır.

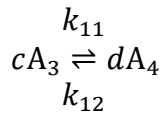
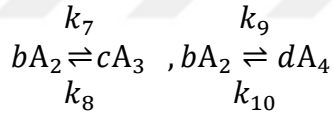
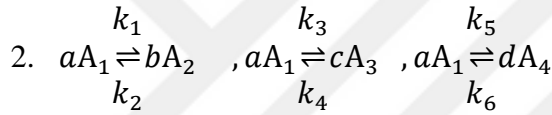


tipindeki reaksiyonlar için hız denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{a} \frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1]^a + k_2[A_2]^b + k_5[A_3]^c; A_1(0) = A_{10} \quad (55)$$

$$\frac{1}{b} \frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1]^a - k_3[A_2]^b; A_2(0) = 0 \quad (56)$$

$$\frac{1}{c} \frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A_2]^b - k_5[A_3]^c; A_3(0) = 0 \quad (57)$$



tipindeki reaksiyonlar için hız denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{a} \frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1]^a + k_2[A_2]^b - k_3[A_1]^a + k_4[A_3]^c - k_5[A_1]^a + k_6[A_4]^d, \\ A_1(0) = A_{10} \quad (58)$$

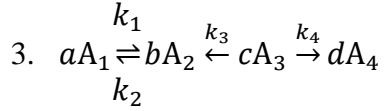
$$\frac{1}{b} \frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1]^a - k_2[A_2]^b - k_7[A_2]^b + k_8[A_3]^c - k_9[A_2]^b + k_{10}[A_4]^d, \\ A_2(0) = 0 \quad (59)$$

$$\frac{1}{c} \frac{d[A_3]}{dt} = -k_3[A_1]^a + k_4[A_3]^c - k_7[A_2]^b + k_8[A_3]^c - k_{11}[A_3]^c + k_{12}[A_4]^d,$$

$$A_3(0) = 0 \quad (60)$$

$$\frac{1}{d} \frac{d[A_4]}{dt} = -k_5[A_1]^a + k_6[A_4]^d + k_9[A_2]^b - k_{10}[A_4]^d + k_{11}[A_3]^c - k_{12}[A_4]^d,$$

$$A_4(0) = 0 \quad (61)$$



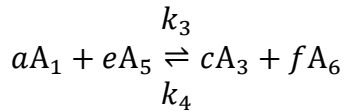
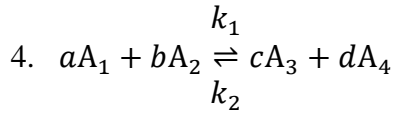
tipindeki reaksiyonlar için hız denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{a} \frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1]^a + k_2[A_2]^b; A_1(0) = A_0 \quad (62)$$

$$\frac{1}{b} \frac{d[A_2]}{dt} = k_1[A_1]^a - k_2[A_2]^b + k_3[A_3]^c; A_2(0) = 0 \quad (63)$$

$$\frac{1}{c} \frac{d[A_3]}{dt} = -k_3[A_3]^c - k_4[A_4]^d; A_3(0) = 0 \quad (64)$$

$$\frac{1}{d} \frac{d[A_4]}{dt} = k_4[A_3]^c; A_4(0) = 0 \quad (65)$$



tipindeki reaksiyonlar için hız denklemleri aşağıdaki gibidir.

$$\frac{1}{a} \frac{d[A_1]}{dt} = -k_1[A_1]^a[A_2]^b + k_2[A_3]^c[A_4]^d - k_3[A_1]^a[A_5]^e + k_4[A_3]^c[A_6]^f,$$

$$A_1(0) = A_{10} \quad (66)$$

$$\frac{1}{b} \frac{d[A_2]}{dt} = -k_1[A_1]^a[A_2]^b + k_2[A_3]^c[A_4]^d; A_2(0) = 0 \quad (67)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{d[A_3]}{dt} &= k_1[A_1]^a[A_2]^b - k_2[A_3]^c[A_4]^d + k_3[A_1]^a[A_5]^e - k_4[A_3]^c[A_6]^f, \\ A_3(0) &= 0 \end{aligned} \quad (68)$$

$$\frac{1}{d} \frac{d[A_4]}{dt} = k_1[A_1]^a[A_2]^b - k_2[A_3]^c[A_4]^d; A_4(0) = 0 \quad (69)$$

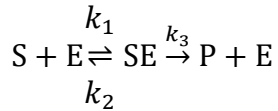
$$\frac{1}{e} \frac{d[A_5]}{dt} = -k_3[A_1]^a[A_5]^e + k_4[A_3]^c[A_6]^f; A_5(0) = 0 \quad (70)$$

$$\frac{1}{f} \frac{d[A_6]}{dt} = k_3[A_1]^a[A_5]^e - k_4[A_3]^c[A_6]^f; A_6(0) = 0 \quad (71)$$

Yukarıda mekanizmaları verilen ve hız denklemleri oluşturulan dört tip reaksiyona karşılık gelen hız denklemlerinin oluşturduğu diferansiyel denklem sistemi nonlineer olup analitik çözümleri mevcut değildir. Bu yüzden sayısal bir yöntemle çözümlü konsantrasyon değişimleri incelenmelidir.

1.11. Enzim Reaksiyonu ve Hız Denklemleri

Enzimatik reaksiyonların en temel olanlarından biri ilk olarak Michaelis ve Menten tarafından 1913'te önerilmiştir (Michaelis ve Menten, 1913). Bu reaksiyon bir S substratının bir E enzimiyle reaksiyona girip önce SE ile gösterilen bir enzim-substrat kompleksi adı verilen maddeyi oluşturması daha sonra da bu kompleksin bir P ürününe dönüşmesi ve enzimin aynı şekilde reaksiyondan çıkmasıyla meydana gelir. Reaksiyonun kimyasal denklemi



şeklindedir. Bu reaksiyona Michaelis-Menten Kinetiği adı verilir (Murray, 2002). Reaksiyon en genel haliyle ele alınıp her bir tür için hız denklemleri yazılacak olursa;



$$\frac{1}{s} \frac{d[S]}{dt} = -k_1[S]^s[E]^e + k_2[SE]^c \quad (73)$$

$$\frac{1}{e} \frac{d[E]}{dt} = -k_1[S]^s[E]^e + k_2[SE]^c + k_3[SE]^e \quad (74)$$

$$\frac{1}{c} \frac{d[SE]}{dt} = k_1[S]^s[E]^e - k_2[SE]^c - k_3[SE]^e \quad (75)$$

$$\frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt} = k_3[SE]^e \quad (76)$$

elde edilir.

Michealis-Menten enzim reaksiyonlarına karşılık gelen hız denklemlerinin oluşturduğu (72)-(76) diferansiyel denklem sistemi nonlineerdir. Bu yüzden sayısal bir yöntemle çözülmelidir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Birinci bölümde Kimyasal Kinetik ile ilgili temel kavramlar verilip reaksiyon türlerine karşılık gelen diferansiyel denklem sistemleri elde edildi. Görüldüğü üzere, hem elementer hem kompleks tipteki reaksiyonlar için reaksiyon mekanizmaları karmaşıklıkça yani stokiyometrik parametreler ve kimyasal tür sayısı arttıkça reaksiyonlara karşılık gelen hız denklemlerinin oluşturduğu diferansiyel denklem sistemini elde etmek ve çözmek güçleşmektedir. Ayrıca analitik çözüm sadece elementer reaksiyonların çok küçük bir kısmı için mevcuttur. Reaksiyonların birçoğuna karşılık gelen hız denklemlerinin oluşturduğu diferansiyel denklem sistemleri nonlineer sistemlerdir. Bu nedenle bu sistemler bir nümerik yöntemle çözülmelidirler.

Kimyasal Kinetik analizlerinde, farklı stokiyometrik katsayılar ve farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla, reaksiyona giren reaktif ve reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin konsantrasyon değişimini yani reaksiyonun hızının zamanla nasıl değiştiğini görmek önemlidir. Bu nedenle reaksiyona karşılık gelen diferansiyel denklemlere ait parametreleri ve başlangıç konsantrasyonlarını değiştirerek çözümleri incelemek gerekir. Bu noktada bunu yapabilecek interaktif bir araç gereksinimi duyulabilir.

2.2. Kimax

Bu tezde, ücretsiz sembolik cebir sistemi olan Maxima'yı (URL-1, 2017) kullanarak bir reaksiyon kinetik analiz paketi geliştirilmiştir. Bu paket "Kimax" olarak adlandırılmıştır. Kimax, Maxima'ya entegre edilebilen, açık kaynak kodlu ve ücretsiz bir paket program olacak biçimde tasarlanmıştır.

Kimax, reaksiyonla ilgili parametreleri kullanıcıdan alıp birinci bölümde irdelenen elementer, kompleks ve enzim reaksiyonlarına karşılık gelen diferansiyel denklem sistemlerini elde edip kullanıcıya görüntüler. Ardından bu denklem sistemini çözüp türlere ait konsantrasyon değişiminin grafiğini çizer.

Kimax'a ait komutlar ve hangi reaksiyona karşılık geldiği aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 2. Kimax'a ait komut listesi ve karşılık gelen reaksiyonlar

Komut	Reaksiyon
tekyonbir	$aA \rightarrow bB$
tekyoniki	$aA + bB \rightarrow cC + dD$
tekyonuc	$aA + bB + cC \rightarrow dD + eE + fF$
tersinirbir	$aA \rightleftharpoons bB$
tersiniriki	$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
tersiniruc	$aA + bB + cC \rightleftharpoons dD + eE + fF$
siralibir	$aA \rightarrow bB \rightarrow cC$
siraliiki	$aA + bB \rightarrow cC + dD \rightarrow eE + fF$
siraliuc	$aA + bB + cC \rightarrow dD + eE + fF \rightarrow gG + hH + kK$
paralelbir	$aA \rightarrow cC, bB \rightarrow cC$
paraleliki	$aA + bB \rightarrow cC + dD, eE + fF \rightarrow cC + dD$
paraleluc	$aA + bB + cC \rightarrow dD + eE + fF$ $pP + qQ + rR \rightarrow dD + eE + fF$
mixbir	$\begin{array}{ccccc} k_1 & & k_3 & & k_5 \\ aA_1 \rightleftharpoons bA_2 & \rightleftharpoons & cA_3 & \rightleftharpoons & aA_1 \\ k_2 & & k_4 & & k_6 \end{array}$
mixiki	$\begin{array}{ccccc} k_1 & & k_3 & & k_5 \\ aA_1 \rightleftharpoons bA_2, & aA_1 \rightleftharpoons cA_3, & aA_1 \rightleftharpoons dA_4 \\ k_2 & & k_4 & & k_6 \\ k_7 & & k_9 & & k_{11} \\ bA_2 \rightleftharpoons cA_3, & bA_2 \rightleftharpoons dA_4, & cA_3 \rightleftharpoons dA_4 \\ k_8 & & k_{10} & & k_{12} \end{array}$
mixuc	$\begin{array}{ccccc} k_1 & & k_3 & & k_4 \\ aA_1 \rightleftharpoons bA_2 & \leftarrow & cA_3 & \rightarrow & dA_4 \\ k_2 & & & & \end{array}$
mixdort	$\begin{array}{ccccc} k_1 & & & & k_3 \\ aA_1 + bA_2 \rightleftharpoons cA_3 + dA_4, & aA_1 + eA_5 \rightleftharpoons cA_3 + fA_6 \\ k_2 & & & & k_4 \end{array}$
enzim	$\begin{array}{ccccc} k_1 & & & & \\ sS + eE \rightleftharpoons cSE & \xrightarrow{k_3} & pP + eE \\ k_2 & & & & \end{array}$

Kimax'ta her komut için yazılmış iki “block” yapısı bulunmaktadır. Bunlardan ilki ilgili reaksiyona karşılık gelen denklemleri elde edip kullanıcıya görüntüler ve bu denklemleri çözmek için gerekli kodları barındıran ikinci block yapısını çağırır. İkinci block yapısı reaksiyona ait diferansiyel denklemleri çözüp konsantrasyon-zaman grafiğini çizen kodları içermektedir. Aşağıda “tekyoniki” komutuna ait block yapıları gösterilmektedir.

```
--> tekyoniki():=block(
    test:1,
    for i:1 while test>0 do
    (sbt:"      k      ",
    rxn:"aA+bB->cC+dD",
    ldisp(sbt,rxn),
    a:readonly("a="),
    b:readonly("b="),
    c:readonly("c="),
    d:readonly("d="),
    k:readonly("k="),
    hdA:'diff(A,t)=-a*k*A^a*B^b,
    hdB:'diff(B,t)=-b*k*A^a*B^b,
    hdC:'diff(C,t)=c*k*A^a*B^b,
    hdD:'diff(D,t)=d*k*A^a*B^b,
    ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD),
    A0:readonly("A0="),
    B0:readonly("B0="),
    tmax:readonly("tmax="),
    tekyonikicoz(),
    kill(a,b,c,d,k,A0,B0,tmax),
    test:readonly("Tamam/Devam (0/1):"))$
```

Şekil 7. “tekyoniki” komutuna ait birinci block yapısı

```
--> tekyonikicoz():=block(
    numsol:rk(
    [rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),rhs(hdD)],
    [A,B,C,D],[A0,B0,0,0],[t,0,tmax,0.1]),
    plot2d(
    [[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)]]),
    [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
    [legend,"A","B","C","D"],
    [title,"Numerik Cozum"]))$
```

Şekil 8. “tekyonbir” komutuna ait ikinci block yapısı

Kimax, reaksiyonlara karşılık gelen diferansiyel denklem sistemlerinden lineer olanları “desolve” komutu yardımıyla çözmektedir. “desolve” denklemleri Laplace dönüşümü yardımıyla çözmektedir. Reaksiyonlara karşılık gelen nonlineer diferansiyel denklem sistemleri ise “rk” komutu ile çözülmektedir. Maxima’ya ait “rk” komutu nonlineer denklem ve sistemleri 4. derece Runge-Kutta Metodu yardımıyla çözmektedir (Coşkun, 2017).

Kimax, Maxima ortamına “load(kimax)” komutuyla kolaylıkla eklenebilmektedir.

```
(%i1) load(kimax);
(%o1) C:/Users/RIDVAN/maxima/kimax.mac
```

Şekil 9. Kimax paketinin Maxima’ya yüklenmesi

Maxima’da “load” komutunun çalışabilmesi için paket dosyasının Maxima’nın çalıştığı klasör içerisine kaydedilmesi gerekmektedir. Bu klasörün yolu Windows işletim sistemi için genellikle “C:/Users/kullanıcıadı/maxima” dır. Ayrıca Maxima’nın çalıştığı klasör, Maxima ortamında “maxima_userdir” komutu ile de görülebilir.

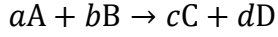
Kimax’a ait kodlar “batch(kimax)” komutu ile Maxima ortamında görüntülenebilir.

```
(%i1) batch(kimax);
read and interpret file: C:/Users/RIDVAN/maxima/kimax.mac
(%i2) tekyonbir():=block(test:1,
      for i while test > 0 do
        (sbt:" k ", rxn:"aA->bB", ldisp(sbt, rxn), a:readonly("a="),
         b:readonly("b="), k:readonly("k="),
         hdA:'diff(A(t), t) = (-a)*k*A(t)^a,
         hdB:'diff(B(t), t) = b*k*A(t)^a, ldisp(hdA, hdB),
         A0:readonly("A0="), tmax:readonly("tmax="), tekyonbircoz(),
         kill(a, b, k, A0, tmax), test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))
(%i3) tekyonbircoz():=block(ratprint:false, atvalue(A(t), t = 0, A0),
      atvalue(B(t), t = 0, 0), coz:desolve([hdA, hdB], [A(t), B(t)]),
      ldisp(coz[1], coz[2]),
      plot2d([rhs(coz[1]), rhs(coz[2])], [t, 0, tmax], [y, 0, A0],
            [title, "Analitik Çözüm"], [xlabel, "Zaman"],
            [ylabel, "Konsantrasyon"],
            [legend, "A'nın Konsantrasyonu",
             "B'nin Konsantrasyonu"])))
```

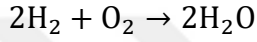
Şekil 10. Kimax’a ait kodların “batch” komutu yardımıyla görüntülenmesi

2.3. Kimax ile Reaksiyon Kinetik Analizleri

2.2.'de Kimax'ın genel yapısı, komutları, Maxima ortamına nasıl yüklenebileceği ve kodlarının nasıl görüntülenebileceği ile ilgili bilgiler verildi. Bu bölümde reaksiyon örnekleri üzerinden Kimax ile reaksiyon kinetik analizi yapılacaktır.



tipindeki tek yönlü reaksiyonlara bir örnek olan suyun oluşma reaksiyonu göz önüne alınsın.



Bu reaksiyon için $a = 2, b = 1, c = 2, d = 0$ dır. Kimax'ta bu tipteki reaksiyon için uygun olan komut “tekyoniki” dir. Bu reaksiyon için Kimax aşağıdaki gibi çalışır.

```
(%i3) tekyoniki ();
(%t3)      k
(%t4)      aA+bB->cC+dD
a=
```

Şekil 11. Suyun oluşma reaksiyonu için komutun çalıştırılması

Komut isminden sonraki parantezlere “()” dikkat edilmelidir. Kimax'a ait bütün komutlar bu şekilde çalışmaktadır. Komutlar klavyedeki “shift+enter” birleşimiyle çalışabilmektedir. Görüldüğü üzere Kimax, komut ismi girildiğinde reaksiyon modelini kullanıcıya gösterip bir sonraki adımda hangi parametreyi hangi tür için girmesi gerektiğini göstermektedir.

Bir sonraki adımda sırasıyla stokiyometrik katsayılar ve hız sabiti tek tek girilmelidir. Her giriş için “shift+enter” birleşimi kullanılmalıdır.

```

-->   tekyoniki ();
(%t3)   k
(%t4)   aA+bB->cC+dD
a=  2;
b=  1;
c=  2;
d=  0;
k=  2.5;

(%t5)    $\frac{d}{dt} A = -5.0 A^2 B$ 
(%t6)    $\frac{d}{dt} B = -2.5 A^2 B$ 
(%t7)    $\frac{d}{dt} C = 5.0 A^2 B$ 
(%t8)    $\frac{d}{dt} D = 0$ 
A0=

```

Şekil 12. Suyun oluşma reaksiyonu için Kimax'ın hız denklemlerini elde etmesi

$a = 2, b = 1, c = 2$ ve $d = 0$ stokiyometrik katsayıları ve $k = 2.5$ hız sabiti için Kimax, Şekil 12. deki gibi hız denklemlerini elde edip kullanıcıya gösterir.

```

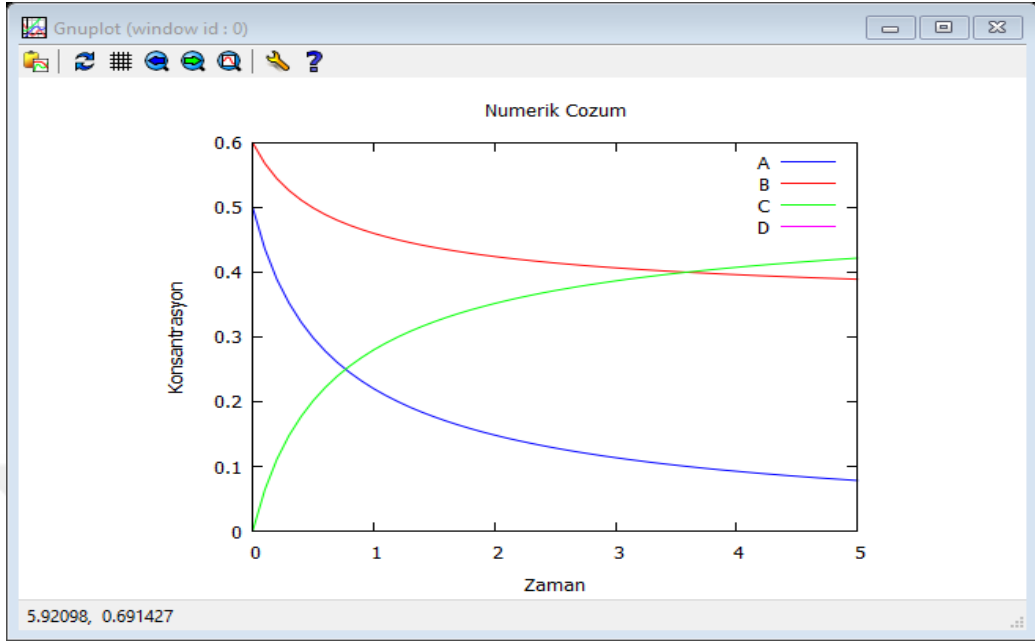
(%i3)   tekyoniki ();
(%t3)   k
(%t4)   aA+bB->cC+dD
a=  2;
b=  1;
c=  2;
d=  0;
k=  2.5;

(%t5)    $\frac{d}{dt} A = -5.0 A^2$ 
(%t6)    $\frac{d}{dt} B = -2.5 A^2$ 
(%t7)    $\frac{d}{dt} C = 5.0 A^2 E$ 
(%t8)    $\frac{d}{dt} D = 0$ 
A0=  0.5;
B0=  0.5;
tmax=  5;

```

Şekil 13. Suyun oluşma reaksiyonu için başlangıç konsantrasyonları ve zaman aralığının girilmesi

$A_0 = 0.5, B_0 = 0.6$ ve $t_{max} = 5$ sn olarak girilirse,



Şekil 14. Suyun oluşma reaksiyonu için konsantrasyon-zaman grafiği

grafik penceresi elde edilir. Görüldüğü gibi A ve B'ye ait madde miktarları azalırken, C'ye yani ürüne ait madde miktarı artmaktadır. Bu şekilde suyun oluşma reaksiyonu için yukarıda girilen parametrelerle ilk 5 sn içinde kimyasal türlerin konsantrasyonunun nasıl değiştiği gözlemlenebilir.

Eğer analize devam etmek istenirse grafik penceresi kapatılıp Kimax'ın sorduğu soru cevaplanmalıdır.

```

(%i3)  tekyoniki();
(%t3)      k
(%t4)      aA+bB->cC+dD
a= 2;
b= 1;
c= 2;
d= 0;
k= 2.5;

(%t5)       $\frac{d}{dt} A = -5.0 A^2$ 
(%t6)       $\frac{d}{dt} B = -2.5 A^2$ 
(%t7)       $\frac{d}{dt} C = 5.0 A^2 E$ 
(%t8)       $\frac{d}{dt} D = 0$ 
A0= 0.5;
B0= 0.5;
tmax= 5;
Tamam/Devam (0/1):

```

Şekil 15. Kimax'ın analize devam edip edilmeyeceğini interaktif olarak sorması

Analize devam edilmek isteniyorsa “1” yazılıp “shift+enter” birleşimi kullanılmalıdır. Bu şekilde analize devam edilirse Kimax, aşağıdaki şekilde devam edecektir.


```

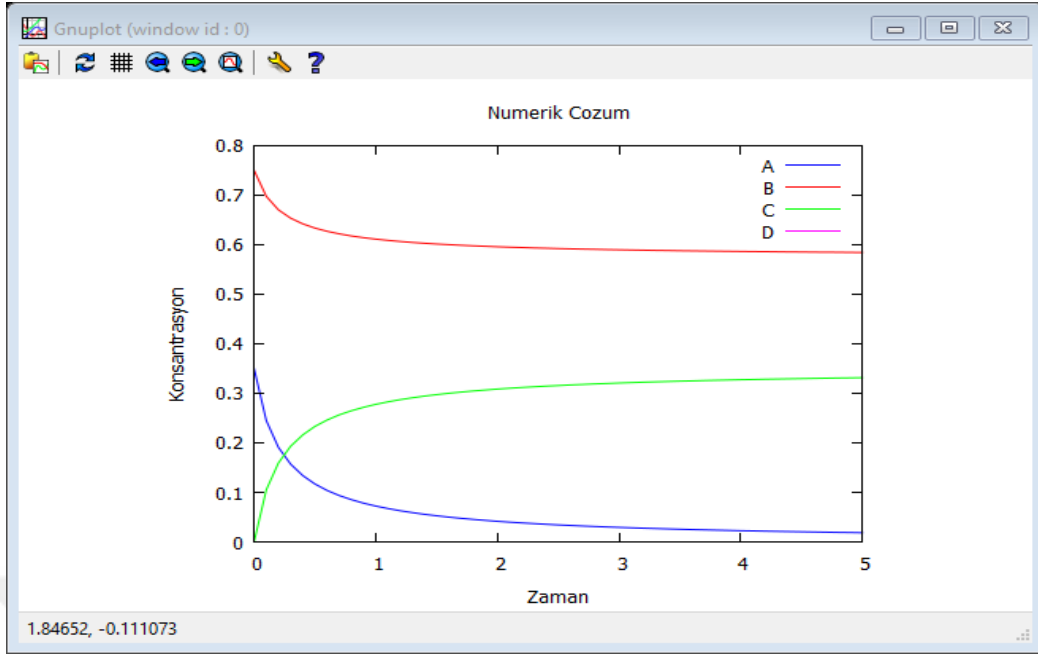
(%i3)  tekyoniki();
(%t3)      k
(%t4)      aA+bB->cC+dD
a= 2;
b= 1;
c= 2;
d= 0;
k= 2.5;

(%t5)       $\frac{d}{dt} A = -5.0 A^2$ 
(%t6)       $\frac{d}{dt} B = -2.5 A^2$ 
(%t7)       $\frac{d}{dt} C = 5.0 A^2 E$ 
(%t8)       $\frac{d}{dt} D = 0$ 
A0= 0.5;
B0= 0.5;
tmax= 5;
Tamam/Devam (0/1): 1;
(%t9)      k
(%t10)     aA+bB->cC+dD
a=

```

Şekil 16. Suyun oluşma reaksiyonu için Kimax'ın analize devam etmesi

Aynı stokiyometrik katsayılar, farklı hız sabiti ve farklı başlangıç konsantrasyonlarıyla analize devam etmek mümkündür. $a = 2, b = 1, c = 2, d = 0, k = 8.5, A_0 = 0.35, B_0 = 0.75$ olarak girilip analize devam edilirse



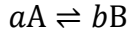
Şekil 17. Farklı hız sabiti ve başlangıç koşulları ile suyun oluşma reaksiyonu için konsantrasyon değişimi

Eğer analiz sonlandırılmak istenirse grafik penceresi kapatılıp Kimax'ın sorduğu soruya "0" yazılıp "shift+enter" tuş birleşimi kullanılarak reaksiyon kinetik analizi sonlandırılır.

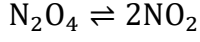
```
-->      tekyoniki ();
(%t3)      k
(%t4)      aA+bB->cC+dD
a= 2;
b= 1;
c= 2;
d= 0;
k= 8.5;

(%t5)       $\frac{d}{dt} A = -17.0 A^2 B$ 
(%t6)       $\frac{d}{dt} B = -8.5 A^2 B$ 
(%t7)       $\frac{d}{dt} C = 17.0 A^2 B$ 
(%t8)       $\frac{d}{dt} D = 0$ 
A0= 0.35;
B0= 0.75;
tmax= 5;
Tamam/Devam (0/1): 0;
(%o8)      done
```

Şekil 18. Analizin sonlandırılması



tipindeki reaksiyonlara örnek olan



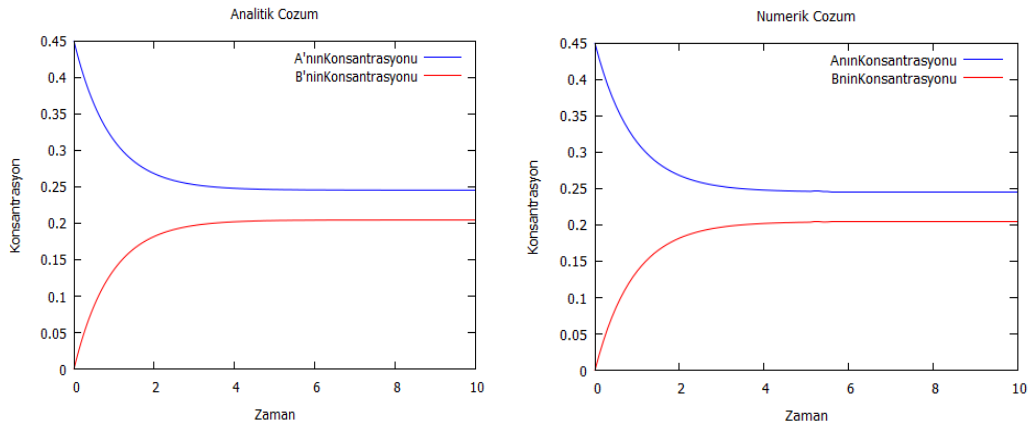
reaksiyonu göz önüne alınsın. Kimax'ta bu reaksiyona karşılık gelen komut “tersinirbir” dir.

Bu reaksiyon için kinetik analizi aşağıdaki gibidir.

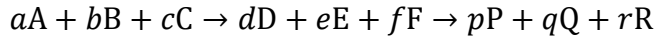
```
(%i10) tersinirbir();
(%t10) ki kg
(%t11) aA-->bB, bB-->aA
a= 1;
b= 1;
ki= .5;
kg= .6;
(%t12)  $\frac{d}{dt} A = -0.6 B - 0.5 A$ 
(%t13)  $\frac{d}{dt} B = 0.5 A - 0.6 B$ 
A0= .45;
tmax= 10;
```

$$cozum = [A(t) = \frac{9}{44} e^{-\frac{11}{10}t} + \frac{27}{110}, B(t) = \frac{9}{44} - \frac{9}{44} e^{-\frac{11}{10}t}]$$

Şekil 18. “tersinir” bir komutu ile reaksiyon kinetik analizi



Şekil 19. “tersinirbir” komutu için analitik ve nümerik çözüm grafikleri



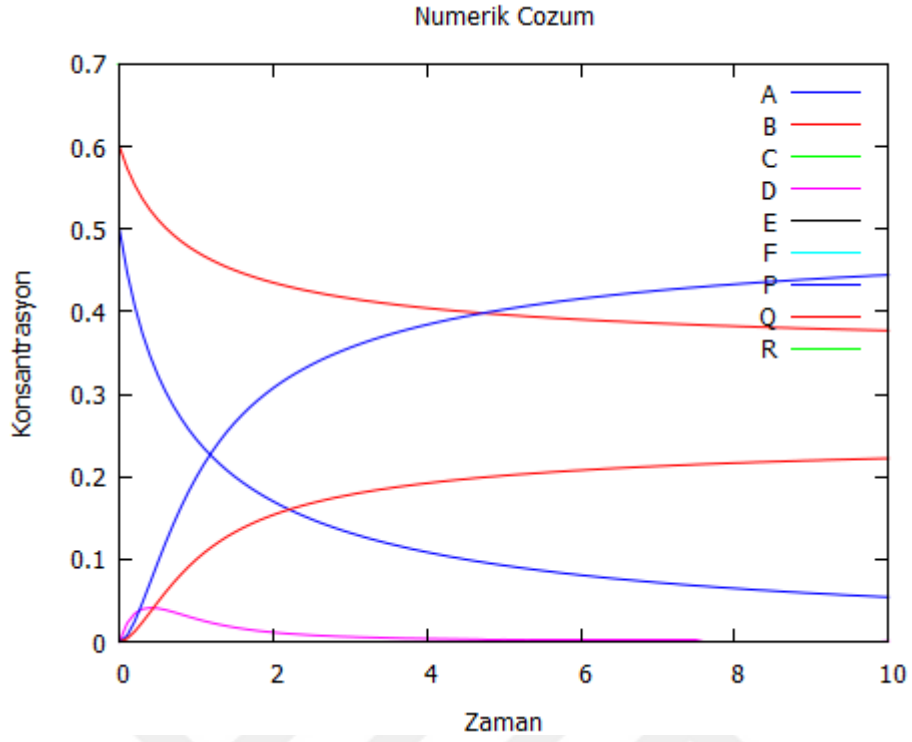
tipindeki sıralı reaksiyonlar için Kimax aşağıdaki gibi çalışmaktadır.

```
(%i16) siraliuc();
(%t16)          k1          k2
(%t17)  aA+bB+cC-->dD+eE+fF-->pP+qQ+rR
a= 2;
b= 1;
c= 0;
d= 1;
e= 0;
f= 0;
p= 2;
q= 1;
r= 0;
k1= 2;
k2= 3;

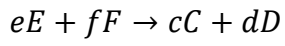
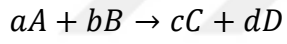
(%t18)   $\frac{d}{dt} A = -4 A^2 B$ 
(%t19)   $\frac{d}{dt} B = -2 A^2 B$ 
(%t20)   $\frac{d}{dt} C = 0$ 
(%t21)   $\frac{d}{dt} D = 2 A^2 B - 3 D$ 
(%t22)   $\frac{d}{dt} E = 0$ 
(%t23)   $\frac{d}{dt} F = 0$ 
(%t24)   $\frac{d}{dt} P = 6 D$ 
(%t25)   $\frac{d}{dt} Q = 3 D$ 
(%t26)   $\frac{d}{dt} R = 0$ 

A0= .5;
B0= .6;
C0= .7;
tmax= 10;
```

Şekil 20. “siraliuc” komutu ile reaksiyon kinetik analizi



Şekil 21. “siraliuc” komutu için konsantrasyon değişimi



tipindeki paralel reaksiyonlar için Kimax aşağıdaki gibi çalışmaktadır.

```

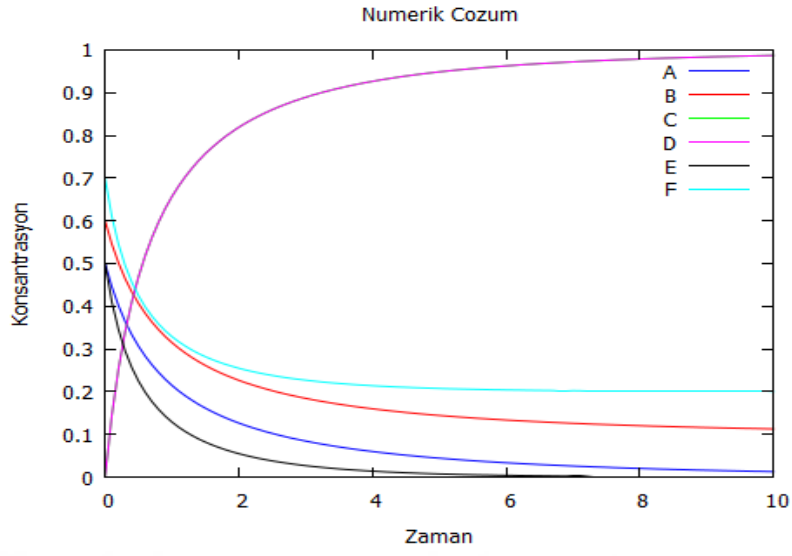
--> paraleliki();
(%t3)          k1          k2
(%t4)  aA+bB-->cC+dD , eE+fF-->cC+dD
a= 1;
b= 1;
c= 1;
d= 1;
e= 1;
f= 1;
k1= 2;
k2= 3;

(%t5)   $\frac{d}{dt} A = -2 A B$ 
(%t6)   $\frac{d}{dt} B = -2 A B$ 
(%t7)   $\frac{d}{dt} C = 3 E F + 2 A B$ 
(%t8)   $\frac{d}{dt} D = 3 E F + 2 A B$ 
(%t9)   $\frac{d}{dt} E = -3 E F$ 
(%t10)  $\frac{d}{dt} F = -3 E F$ 

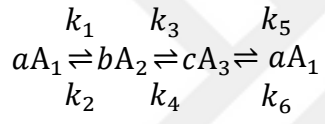
A0= .5;
B0= .6;
E0= .5;
F0= .7;
tmax= 10;
Tamam/Devam (0/1) : 0;
(%o10) done

```

Şekil 22. “paraleliki” komutu ile reaksiyon kinetik analizi



Şekil 23. “paraleliki” komutu için konsantrasyon değişimi



tipindeki karışık tip reaksiyonu için Kimax aşağıdaki gibi çalışmaktadır.

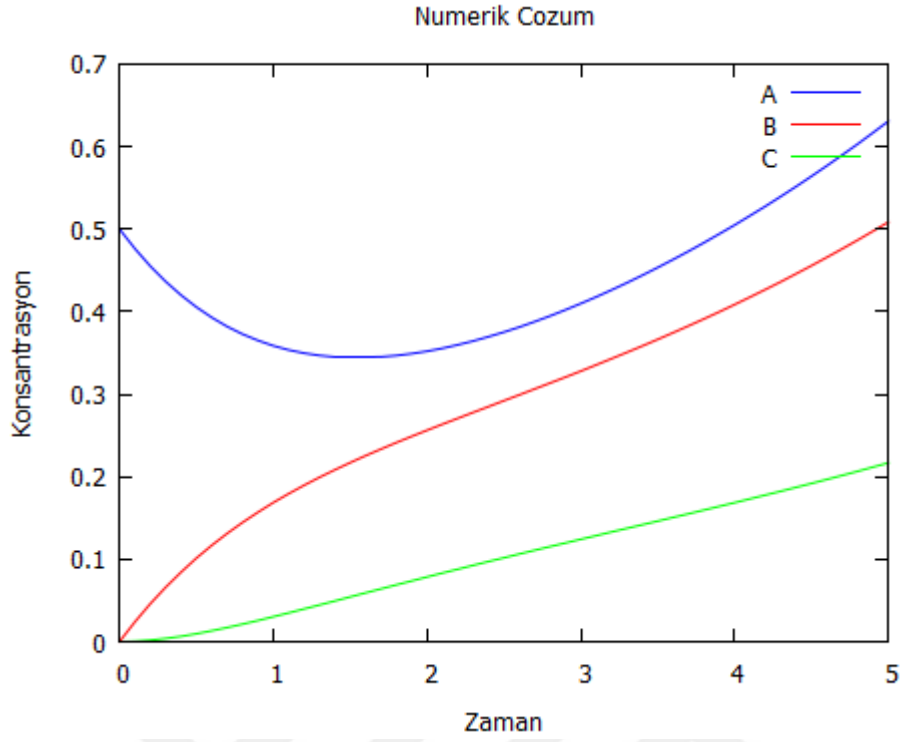
```

--> mixbir ();
(%t8)      k1      k2      k3      k4      k5      k6
(%t9)      aA->bB,bB->aA,bB->cC,cC->bB,cC->aA,aA->cC
a= 1;
b= 1;
c= 1;
k1= .5;
k2= .6;
k3= .4;
k4= .5;
k5= .7;
k6= 2;

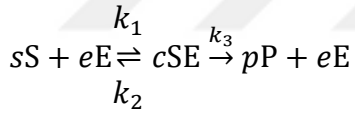
(%t10)      $\frac{d}{dt} A = 0.7 C + 0.6 B - 0.5 A$ 
(%t11)      $\frac{d}{dt} B = 0.5 A - 0.4 B$ 
(%t12)      $\frac{d}{dt} C = 0.4 B - 0.7 C$ 
A0= .5;
tmax= 5;
Tamam/Devam (0/1): 0;
(%o12)     done

```

Şekil 24. “mixbir” komutu ile reaksiyon kinetik analizi



Şekil 25. “mixbir” komutu için konsantrasyon değişimi



tipindeki Michealis-Menten kinetiği reaksiyonları için Kimax aşağıdaki gibi çalışmaktadır.

```

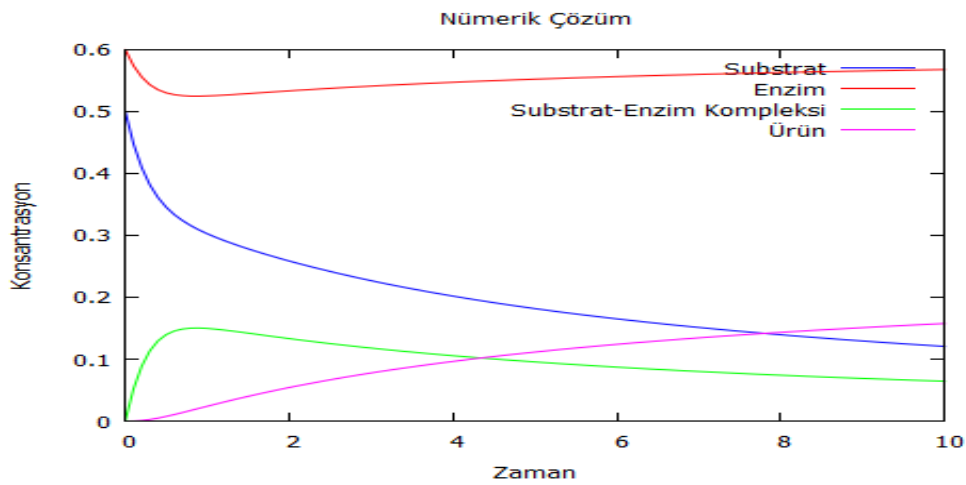
-->   enzim();
(%t3)      ki      kg      k
(%t4)   sS+eE->cC , cC->sS+eE, cC->pP+eE
s= 2;
e= 1;
c= 2;
p= 1;
ki= 2;
kg= 3;
k= 1.5;

(%t5)    $\frac{d}{dt} S = 2 (3 C^2 - 2 E S^2)$ 
(%t6)    $\frac{d}{dt} E = 4.5 C^2 - 2 E S^2$ 
(%t7)    $\frac{d}{dt} C = 2 (2 E S^2 - 4.5 C^2)$ 
(%t8)    $\frac{d}{dt} P = 1.5 C^2$ 

S0= .5;
E0= .6;
tmax= 10;
Tamam/Devam (0/1) :

```

Şekil 26. “enzim” komutu için reaksiyon kinetik analizi



Şekil 27. “enzim” komutu için konsantrasyon değişim

3. DENEYSEL VERİ YARDIMIYLA REAKSİYON HIZ SABİTİ TAHMİNİ



tek yönlü reaksiyonu göz önüne alınsın. Bu reaksiyon için hız denklemleri

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]; [A]_0 = A_0 \quad (78)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k[A]; [B]_0 = 0 \quad (79)$$

dir. Bu sistemin analitik olarak çözümü

$$[A]_t = A_0 e^{-kt} \quad (80)$$

$$[B]_t = A_0(1 - e^{-kt}) \quad (81)$$

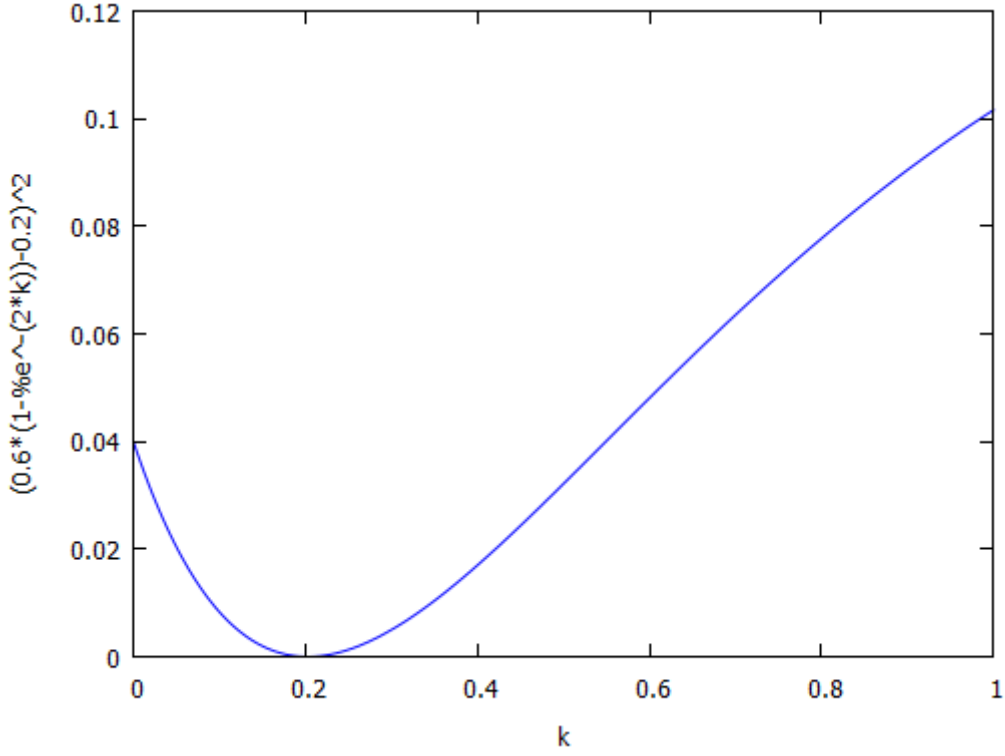
dir.

Yapılan bir deneysel çalışma sonucunda bir t anında ürün konsantrasyon değeri bulunmuş olsun. Yani (77) reaksiyonu için B'nin bir t anındaki değeri verilsin. Bu değer $B_d(t)$ ile gösterilsin.

Bir t anındaki diferansiyel denklem sisteminden elde edilen B'ye ait çözüm değeri ile deneysel çalışma sonucunda elde edilen B'ye ait konsantrasyon değeri arasındaki farkın karesini minimize eden k değeri reaksiyon için uygun hız sabiti olmuş olacaktır. Yani

$$f(k) = (B(t) - B_d(t))^2 \quad (82)$$

fonksiyonunu minimum yapan k değeri reaksiyon için uygun hız sabiti olacaktır. Bu k değeri Davies, Swan, Campey Algoritması (Adby, 1974) yardımıyla bulunabilir. $A_0 = 0.6$, $t = 2$ ve farklı k değerleri için (82) de tanımlanan fonksiyonun grafiği aşağıdaki gibidir.



Şekil 28. Farklı k değerleri için $f(k) = (B(t) - B_d(t))^2$ nin grafiği

Görüldüğü üzere (82)'de tanımlanan fonksiyon tek modludur ve minimumu Davies, Swann, Campey Algoritması ile hesaplanabilir. Bunun için Kimax'a ait "ktahmin1" komutu yardımıyla bir k_0 değeri ile başlayıp reaksiyona ait hız sabitinin tahmini gerçekleştirilebilir. Bu komut 1. iterasyonu gerçekleştirmektedir. İstenilen k değerini elde etmek için daha fazla iterasyon gerekmesi durumunda "ktahmin1" komutu çalıştırdıktan sonra "ktahmin2" ve "ktahmin3" komutları da çalıştırılmalıdır.

$$A \xrightarrow{k} B$$

reaksiyonu için $A_0 = 0.5$ ve $k_0 = 4$ olsun. Deneysel çalışma sonucunda $B_d(2) = 0.2$ olduğu kabul edilsin. Bu problem için hız sabiti tahmini aşağıdaki gibidir.

```

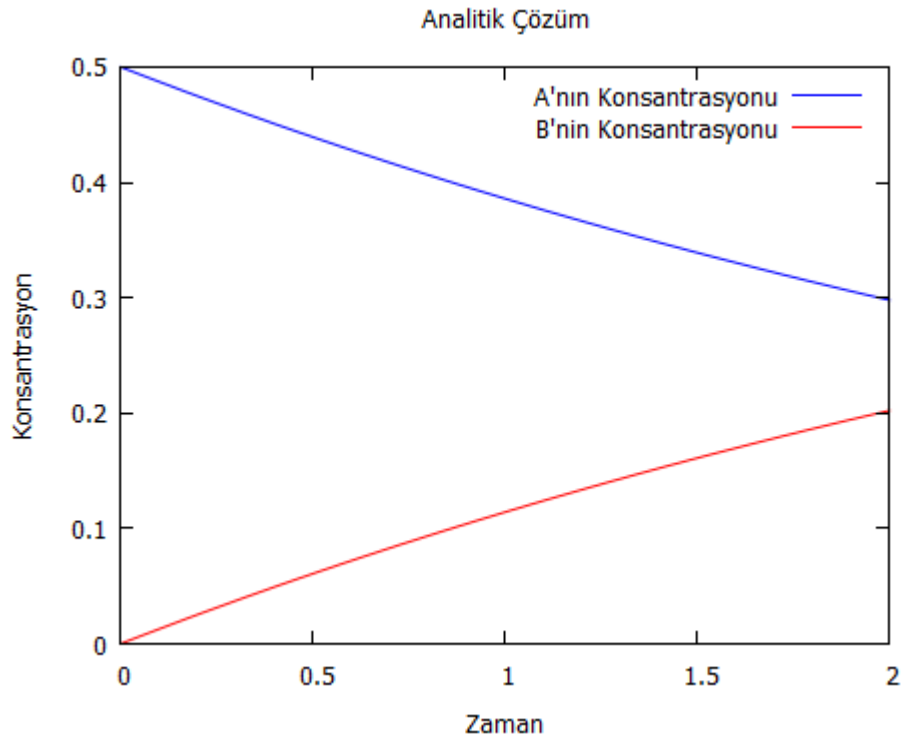
(%i9) ktahmin();
k0= 4;
A0= .5;
t= 2;
Bd= .2;
k0=0.259040264598191
(%o9) done

```

Şekil 29. “ktahmin” komutunun çalıştırılması

“ktahmin” komutu da tıpkı diğer komutlar gibi komut isminden sonra gelen “()” ile çalıştırılmaktadır. Komutu çalıştırmak için “shift+enter” tuş birleşimi kullanılmalıdır ve bir k_0 değeri girilmelidir. Girilen her parametre için de “shift+enter” tuş birleşimi kullanılmalıdır.

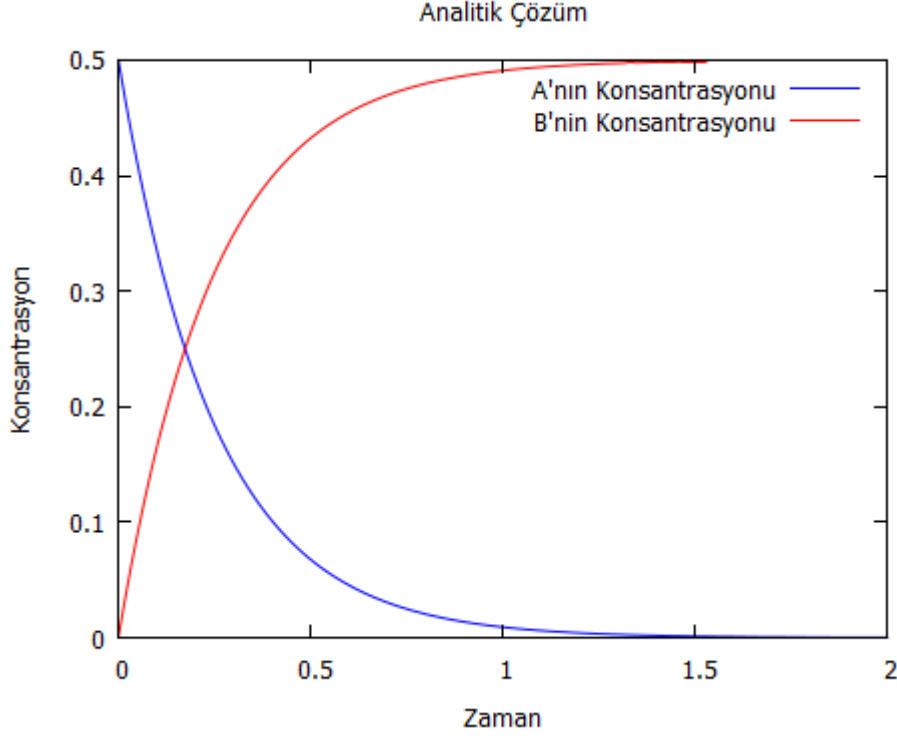
Yukarıdaki elde edilen hız sabiti değeri “tekyonbir” komutu ile analiz edilirse



Şekil 30. “ktahmin” ile elde edilen değerlerin analizi

Görüldüğü üzere “ktahmin” komutu ile elde edilen yeni hız sabiti, 2. saniyede B ürünü için elde edildiği varsayılan $B_d(2) = 0.2$ şartını sağlamış olur.

Eğer başlangıçta girilen $k_0 = 4$ değeri ile analiz yapılsaydı aşağıdaki konsantrasyon değişimi elde edilecekti.



Şekil 31. $k_0 = 4$ ile konsantrasyon analizi

Dolayısıyla bu hız sabiti tahmini ile keyfi bir hız sabiti değeri ile başlayıp bir defaya mahsus olarak yapılan bir deney sonucunda elde edildiği varsayılan deneysel sonuca ulaştıran hız sabiti tahminleri yapılabilmektedir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Kimyasal Kinetik alanında yapılan çalışmalarda interaktif araçların önemli bir yeri olduğu gerçektir. Kimyagerler, laboratuvar çalışmalarında deneysel verileri yorumlamak için bu tarz programlar kullanmaktadırlar. Bu sebeple oluşturulan Kimyasal Kinetik programları mevcuttur. Bunlardan ilki ChemSimul adlı bilgisayar programıdır (URL-2, 2017). ChemSimul ticari bir yazılımdır.

Bir başka Kimyasal Kinetik programı ise Tenua isimli Java tabanlı yazılımdır (URL-3, 2017). Tenua da tıpkı Kimax gibi ücretsizdir fakat Kimax, reaksiyonlara karşılık gelen diferansiyel denklem sistemini oluşturup kullanıcıya göstermesi bakımından daha avantajlıdır. Tenua'nın kullanıcı dostu olmayan veri girişleri dolayısıyla bir reaksiyon kinetik analizi Kimax tarafından daha etkili bir şekilde yapılabilmektedir. Ayrıca Kimax, Tenua'dan daha fazla reaksiyon tipini içerisinde barındırmaktadır.

Sonuç olarak, Kimax'ın ücretsiz, açık kaynak kodlu ve geliştirilebilmeye açık olması bunların yanı sıra diferansiyel denklem sistemini de kullanıcıya sunması ve kullanıcı dostu bir kullanıma sahip olması açılarından avantajlara sahiptir.

5. SONUÇLAR

❖ Kimax'ın reaksiyon kinetiğini incelemek amacıyla uygun bir eğitim aracı olabileceği tahmin edilmektedir.

❖ Öğrencilerin seçilen reaksiyon türlerine göre reaksiyon stokiyometrik katsayıların ve başlangıç konsantrasyonlarının çözümü üzerindeki etkisini analiz edebilmelerine imkan sağlayan Kimax aynı zamanda analitik çözümü mevcut olmadığı durumlarda da sayısal çözüm elde ederek ilgili reaksiyonlardaki reaktif ve ürünlerin reaksiyon süresince değişimlerinin detaylı olarak incelenmesine imkan sunmaktadır.

❖ Tüm bunlara ilave olarak deneysel bir çalışma sonucunda elde edildiği varsayılan ürün konsantrasyon değeri ile reaksiyon hız sabitini tahmin etmek suretiyle farklı başlangıç konsantrasyonlarına sahip reaksiyonların bileşenlerinin kalitatif davranışlarının incelenmesine izin vermektedir.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada elementer reaksiyonlar, kompleks reaksiyonlar ve bir enzim reaksiyonu olan Michealis-Menten kinetik modeline ait diferansiyel denklem sistemlerini elde eden ve çözen programlar yazılmıştır. Bunlardan farklı reaksiyon modelleri Kimax'a ilave edilebilir. Ayrıca sadece tek bir problem üzerinde verilen reaksiyon hız sabiti tahmin etme metodu diğer reaksiyonlar için de geliştirilebilir.



7. KAYNAKLAR

- Adby, P., R ve Dempster, M., A., H., 1974, Introduction to Optimization Methods, Chapman and Hall, London.
- Atkins, P. ve Paula, J., 2009, Elements of Pyhsical Chemistry, Fifth Edition, W. H. Freeman and Company, New York.
- Bamford, C.H. ve Tipper, C.F.H., 1969, Comprehensive Chemical Kinetics, Volume 2: Theory of Kinetics, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam.
- Chang, R., 2011, General Chemistry The Essential Concepts, Sixth Edition, McGraw-Hill, New York.
- Coskun, E., 21 Mart 2017, Maxima ile Sembolik Hesaplama, <http://aves.ktu.edu.tr/erhan/dokumanlar>.
- Espenson, J., H., 1995 Chemical Kinetics and Reaction Mechanisms, Second Edition, McGraw Hill Inc.
- Guldberg, C., M., ve Waage, P., 1864, Studies Concerning Affinity, C. M. Forhandlinger: Videnskabs-Selskabet i Christiana, 35.
- House, J.E., 2007, Principles of Chemical Kinetics, Second Edition, Elsevier.
- (IUPAC), International Union of Pure and Applied Chemistry, 2007, Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry, Cambridge.
- Lente, G., 2015 Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology, The Dynamics of Complex Reaction Networks, Springer, New York.
- Michaelis, L. ve Menten, M.L., 1913, Die kinetik der interwirkung, Biochemische Zeitschrift, 49, 333.
- Murray, J., D., 2001, Mathematical Biology I. An Introduction, Third Edition, Springer, New York.
- Petrucci, R., H., Herring, F., G., Madura J., D., ve Bissonette, C., 2017, General Chemistry, Principles and Modern Application, Pearson.
- Saçak, M., 1993, Kimyasal Kinetik, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara.
- Steinfeld, J.I., Francisco, J.S. ve Hase, W.L., 1999, Chemical Kinetics and Dynamics, Second Edition, Prentice Hall.
- Upadhyay, S.K., 2006, Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Springer and Anamaya.

Wright, M., R., 2004, An Introduction to Chemical Kinetics, Wiley, West Sussex.

URL-1, <http://maxima.sourceforge.net>, Maxima GNU, 15 Nisan 2017.

URL-2, <http://chemsimul.dk>, ChemSimul, 17 Mayıs 2017.

URL-3, <http://www.bilibite.com/tenua>, Tenua, 17 Mayıs 2017.

URL-4, <https://chem.libretexts.org>, Elementary Reactions, 10 Mayıs 2017.



8. EK

Ek 1. “tekyonbir” Komutu İçin Maxima Kodları

```

-->      tekyonbir():=block(
          test:1,
          for i:1 while test>0 do
            (sbt:"  k  ",
             rxn:"aA->bB",
             ldisp(sbt,rxn),
             a:readonly("a="),
             b:readonly("b="),
             k:readonly("k="),
             hdA:'diff(A(t),t)=-a*k*A(t)^a,
             hdB:'diff(B(t),t)=b*k*A(t)^a,
             ldisp(hdA,hdB),
             A0:readonly("A0="),
             tmax:readonly("tmax="),
             tekyonbircoz(),
             kill(a,b,k,A0,tmax),
             test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

-->      tekyonbircoz():=block(
          ratprint:false,
          atvalue(A(t),t=0,A0),
          atvalue(B(t),t=0,0),
          coz:desolve([hdA,hdB],[A(t),B(t)]),
          ldisp(coz[1],coz[2]),
          plot2d([rhs(coz[1]),rhs(coz[2])],
                [t,0,tmax],[y,0,A0],
                [title,"Analitik Çözüm"],[xlabel,"Zaman"],
                [ylabel,"Konsantrasyon"],
                [legend,"A","B"]])
        )$;

```

Ek 2. “tekyoniki” Komutu İçin Maxima Kodları

```

-->      tekyoniki():=block(
          test:1,
          for i:1 while test>0 do
            (sbt:"      k      ",
             rxn:"aA+bB->cC+dD",
             ldisp(sbt,rxn),
             a:readonly("a="),
             b:readonly("b="),
             c:readonly("c="),
             d:readonly("d="),
             k:readonly("k="),
             hdA:'diff(A,t)=-a*k*A^a*B^b,
             hdB:'diff(B,t)=-b*k*A^a*B^b,
             hdC:'diff(C,t)=c*k*A^a*B^b,
             hdD:'diff(D,t)=d*k*A^a*B^b,
             ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD),
             A0:readonly("A0="),
             B0:readonly("B0="),
             tmax:readonly("tmax="),
             tekyonikicoz(),
             kill(a,b,c,d,k,A0,B0,tmax),
             test:readonly("Tamam/Devam (0/1):"))$

-->      tekyonikicoz():=block(
          numsol:rk(
            [rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),rhs(hdD)],
            [A,B,C,D],[A0,B0,0,0],[t,0,tmax,0.1]),
          plot2d(
            [[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)]],
            [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
            [legend,"A","B","C","D"],
            [title,"Numerik Cozum"])]$

```

Ek 3. "tekyonuc" Komutu İçin Maxima Kodları

```

--> tekyonuc() :=block(
    test:1,
    for i:1 while test>0 do
      (sbt:"          k          ",
      rxn:"aA+bB+cC-->dD+eE+fF",
      ldisp(sbt,rxn),
      a:readonly("a="),
      b:readonly("b="),
      c:readonly("c="),
      d:readonly("d="),
      e:readonly("e="),
      f:readonly("f="),
      k:readonly("k="),
      hdA:'diff(A,t)=-a*k*A^a*B^b*C^c,
      hdB:'diff(B,t)=-b*k*A^a*B^b*C^c,
      hdC:'diff(C,t)=-c*k*A^a*B^b*C^c,
      hdD:'diff(D,t)=d*k*A^a*B^b*C^c,
      hdE:'diff(E,t)=e*k*A^a*B^b*C^c,
      hdF:'diff(F,t)=f*k*A^a*B^b*C^c,
      ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD,hdE,hdF),
      A0:readonly("A0="),
      B0:readonly("B0="),
      C0:readonly("C0="),
      tmax:readonly("tmax="),
      tekyonuccoz(),
      kill(a,b,c,d,e,f,k,A0,B0,C0,tmax),
      test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

--> tekyonuccoz() :=block(
    numsol:rk(
      [rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),rhs(hdD),rhs(hdE),rhs(hdF)],
      [A,B,C,D,E,F],[A0,B0,C0,0,0,0],[t,0,tmax,0.1]),
    plot2d([[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
      [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
      [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
      [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)],
      [discrete,makelist([p[1],p[6]],p,numsol)],
      [discrete,makelist([p[1],p[7]],p,numsol)]]),
      [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
      [legend,"A","B","C","D","E","F"],
      [title,"Numerik Cozum"])]$

```

Ek 4. “tersinirbir” Komutuna İçin Maxima Kodları

```

--> tersinirbir():=block(
    test:1,
    for i:1 while test>0 do
      (sbt:" ki kg ",
      rxn:"aA-->bB, bB-->aA",
      ldisp(sbt,rxn),
      a:readonly("a="),
      b:readonly("b="),
      ki:readonly("ki="),
      kg:readonly("kg="),
      hdA:'diff(A,t)=-a*(ki*A+kg*B),
      hdB:'diff(B,t)=b*(ki*A-kg*B),
      ldisp(hdA,hdB),
      A0:readonly("A0="),
      tmax:readonly("tmax="),
      tersinirbircoz(),
      test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

--> tersinirbircoz():=block(
    denk1:'diff(A(t),t)=-ki*A(t)+kg*B(t),
    denk2:'diff(B(t),t)=ki*A(t)-kg*B(t),
    atvalue(A(t),t=0,A0),
    atvalue(B(t),t=0,0),
    cozum:desolve([denk1,denk2],[A(t),B(t)]),
    display(cozum),
    plot2d([rhs(cozum[1]),rhs(cozum[2])],
    [t,0,tmax],[legend,"A'nınKonsantrasyonu",
    "B'ninKonsantrasyonu"],
    [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
    [title,"Analitik Cozum"]),
    ndenk1:'diff(A,t)=-ki*A+kg*B,
    ndenk2:'diff(B,t)=ki*A-kg*B,
    numsol:rk([rhs(ndenk1),rhs(ndenk2)],
    [A,B],[A0,0],[t,0,tmax,0.1]),
    plot2d([[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)]],
    [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
    [legend,"AnınKonsantrasyonu","BninKonsantrasyonu"],
    [title,"Numerik Cozum"])]$

```

Ek 5. “tersiniriki” Komutu İçin Maxima Kodları

```

--> tersiniriki():=block(
    test:1,
    for i:1 while test>0 do
        (sbt:"      ki          kg",
        rxn:"aA+bB-->cC+dD , cC+dD-->aA+bB",
        ldisp(sbt,rxn),
        a:readonly("a="),
        b:readonly("b="),
        c:readonly("c="),
        d:readonly("d="),
        ki:readonly("ki="),
        kg:readonly("kg="),
        hdA:'diff(A,t)=a*(-ki*A^a*B^b+kg*C^c*D^d),
        hdB:'diff(B,t)=b*(-ki*A^a*B^b+kg*C^c*D^d),
        hdC:'diff(C,t)=c*(ki*A^a*B^b-kg*C^c*D^d),
        hdD:'diff(D,t)=d*(ki*A^a*B^b-kg*C^c*D^d),
        ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD),
        A0:readonly("A0="),
        B0:readonly("B0="),
        tmax:readonly("tmax="),
        tersinirikicoz(),
        test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

--> tersinirikicoz():=block(
    numsol:rk([rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),rhs(hdD)],
    [A,B,C,D],[A0,B0,0,0],[t,0,tmax,0.1]),
    plot2d([[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)]]),
    [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
    [legend,"A","B","C","D"],
    [title,"Nümerik Çözüm"])]$;

```


Ek 6. "tersiniruc" Komutu için Maxima Kodları

```

--> tersiniruc():=block(
    test:1,
    for i:1 while test>0 do
        (sbt:"          ki                      kg",
        rxn:"aA+bB+cC-->dD+eE+fF , dD+eE+fF-->aA+bB+cC",
        ldisp(sbt,rxn),
        a:readonly("a="),
        b:readonly("b="),
        c:readonly("c="),
        d:readonly("d="),
        e:readonly("e="),
        f:readonly("f="),
        ki:readonly("ki="),
        kg:readonly("kg="),
        hdA:'diff(A,t)=a*(-ki*A^a*B^b*C^c+kg*D^d*E^e*F^f),
        hdB:'diff(B,t)=b*(-ki*A^a*B^b*C^c+kg*D^d*E^e*F^f),
        hdC:'diff(C,t)=c*(-ki*A^a*B^b*C^c+kg*D^d*E^e*F^f),
        hdD:'diff(D,t)=d*(ki*A^a*B^b*C^c-kg*D^d*E^e*F^f),
        hdE:'diff(E,t)=e*(ki*A^a*B^b*C^c-kg*D^d*E^e*F^f),
        hdF:'diff(F,t)=f*(ki*A^a*B^b*C^c-kg*D^d*E^e*F^f),
        ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD,hdE,hdF),
        A0:readonly("A0="),
        B0:readonly("B0="),
        C0:readonly("C0="),
        tmax:readonly("tmax="),
        tersiniruccoz(),
        test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

--> tersiniruccoz():=block(
    numsol:rk(
        [rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),rhs(hdD),rhs(hdE),rhs(hdF)],
        [A,B,C,D,E,F],
        [A0,B0,C0,0,0,0],
        [t,0,tmax,0.1]),
    plot2d([[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[6]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[7]],p,numsol)]]),
    [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
    [legend,"A","B","C","D"],
    [title,"Nümerik Çözüm"])]$;

```

Ek 7. "siralibir" Komutu İçin Maxima Kodları

```

-->   siralibir():=block(
      test:1,
      for i:1 while test>0 do
        (sbt:"  k1  k2  ",
         rxn:"aA-->bB-->cC",
         ldisp(sbt,rxn),
         a:readonly("a="),
         b:readonly("b="),
         c:readonly("c="),
         k1:readonly("k1="),
         k2:readonly("k2="),
         hdA:'diff(A,t)=-a*A*k1,
         hdB:'diff(B,t)=b*(A*k1-B*k2),
         hdC:'diff(C,t)=c*B*k2,
         ldisp(hdA,hdB,hdC),
         A0:readonly("A0="),
         tmax:readonly("tmax="),
         siralibircoz(),
         kill(a,b,c,k1,k2,tmax),
         test:readonly("Tamam/Devam (0/1):"))$;

-->   siralibircoz():=block(
      ratprint:false,
      denk1:'diff(A(t),t)=-k1*A(t),
      denk2:'diff(B(t),t)=k1*A(t)-k2*B(t),
      denk3:'diff(C(t),t)=k2*B(t),
      atvalue(A(t),t=0,A0),
      atvalue(B(t),t=0,0),
      atvalue(C(t),t=0,0),
      cozum:desolve([denk1,denk2,denk3],
        [A(t),B(t),C(t)]),
      display(cozum),
      plot2d(
        [rhs(cozum[1]),rhs(cozum[2]),rhs(cozum[3])],
        [t,0,tmax],
        [legend,"AnınKonsantrasyonu",
         "BninKonsantrasyonu", "CninKonsantrasyonu"],
        [xlabel,"Zaman"], [ylabel,"Konsantrasyon"],
        [title,"Analitik Cozum"]),
      numsol:rk([rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC)],
        [A,B,C],[A0,0,0],[t,0,tmax,0.1]),
      plot2d(
        [[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
         [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
         [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)]]),
        [legend,"AnınKonsantrasyonu",
         "BninKonsantrasyonu", "CninKonsantrasyonu"],
        [xlabel,"Zaman"], [ylabel,"Konsantrasyon"],
        [title,"Numerik Cozum"])]$

```

Ek 8. "siraliiki" Komutu İçin Maxima Kodları

```

-->   siraliiki():=block(
      test:1,
      for i:1 while test>0 do
        (sbt:"      k1      k2      ",
         rxn:"aA+bB-->cC+dD-->eE+fF",
         ldisp(sbt,rxn),
         a:readonly("a="),
         b:readonly("b="),
         c:readonly("c="),
         d:readonly("d="),
         e:readonly("e="),
         f:readonly("f="),
         k1:readonly("k1="),
         k2:readonly("k2="),
         hdA:'diff(A,t)=a*(-k1*A^a*B^b),
         hdB:'diff(B,t)=b*(-k1*A^a*B^b),
         hdC:'diff(C,t)=c*(k1*A^a*B^b-k2*C^c*D^d),
         hdD:'diff(D,t)=d*(k1*A^a*B^b-k2*C^c*D^d),
         hdE:'diff(E,t)=e*(k2*C^c*D^d),
         hdF:'diff(F,t)=f*(k2*C^c*D^d),
         ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD,hdE,hdF),
         A0:readonly("A0="),
         B0:readonly("B0="),
         tmax:readonly("tmax="),
         siraliikicoz(),
         kill(a,b,c,d,e,f,k1,k2,tmax),
         test:readonly("Tamam/Devam (0/1):"))$;

-->   siraliikicoz():=block(
      numsol:rk(
        [rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),
         rhs(hdD),rhs(hdE),rhs(hdF)],
        [A,B,C,D,E,F],
        [A0,B0,0,0,0,0],[t,0,tmax,0.1]),
      plot2d(
        [[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
         [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
         [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
         [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)],
         [discrete,makelist([p[1],p[6]],p,numsol)],
         [discrete,makelist([p[1],p[7]],p,numsol)]],
        [legend,"A'nin Konsantrasyonu","B'nin Konsantrasyonu",
         "C'nin Konsantrasyonu","D'nin Konsantrasyonu",
         "F'nin Konsantrasyonu","E'nin Konsantrasyonu"],
        [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
        [title,"Numerik Cozum"])]$

```

Ek 9. "siraliuc" Komutu İçin Maxima Kodları

```

--> siraliuc():=block(
  test:1,
  for i:1 while test>0 do
    (sbt:"      k1      k2  ",
    rxn:"aA+bB+cC-->dD+eE+fF-->pP+qQ+rR",
    ldisp(sbt,rxn),
    a:readonly("a="),
    b:readonly("b="),
    c:readonly("c="),
    d:readonly("d="),
    e:readonly("e="),
    f:readonly("f="),
    p:readonly("p="),
    q:readonly("q="),
    r:readonly("r="),
    k1:readonly("k1="),
    k2:readonly("k2="),
    hdA:'diff(A,t)=a*(-k1*A^a*B^b*C^c),
    hdB:'diff(B,t)=b*(-k1*A^a*B^b*C^c),
    hdC:'diff(C,t)=c*(-k1*A^a*B^b*C^c),
    hdD:'diff(D,t)=d*(k1*A^a*B^b*C^c-k2*D^d*E^e*F^f),
    hdE:'diff(E,t)=e*(k1*A^a*B^b*C^c-k2*D^d*E^e*F^f),
    hdF:'diff(F,t)=f*(k1*A^a*B^b*C^c-k2*D^d*E^e*F^f),
    hdP:'diff(P,t)=p*(k2*D^d*F^f*E^e),
    hdQ:'diff(Q,t)=q*(k2*D^d*F^f*E^e),
    hdR:'diff(R,t)=r*(k2*D^d*F^f*E^e),
    ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD,hdE,hdF,hdP,hdQ,hdR),
    A0:readonly("A0="),
    B0:readonly("B0="),
    C0:readonly("C0="),
    tmax:readonly("tmax="),
    siraliuccoz(),
    kill(a,b,c,d,e,f,p,q,r,k1,k2,tmax),
    test:readonly("Tamam/Devam (0/1):"))$;
siraliuccoz():=block(
  numsol:rk(
    [rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),
    rhs(hdD),rhs(hdE),rhs(hdF),
    rhs(hdP),rhs(hdQ),rhs(hdR)],
    [A,B,C,D,E,F,P,Q,R],
    [A0,B0,C0,0,0,0,0,0,0],[t,0,tmax,0.1]),
  plot2d(
    [[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[6]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[7]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[8]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[9]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[10]],p,numsol)]],
    [legend,"A","B","C","D","E","F","P","Q","R"],
    [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
    [title,"Numerik Cozum"])]$

```

Ek 10. “paralelbir” Komutu İçin Maxima Kodları

```

--> paralelbir():=block(
    test:1,
    for i:1 while test>0 do
    (sbt:" k1      k2",
    rxn:"aA-->bB , cC-->bB",
    ldisp(sbt,rxn),
    a:readonly("a="),
    b:readonly("b="),
    c:readonly("c="),
    k1:readonly("k1="),
    k2:readonly("k2="),
    hdA:'diff(A,t)=-a*(k1*A^a),
    hdB:'diff(B,t)=b*(k1*A^a+k2*C^c),
    hdC:'diff(C,t)=-c*(k2*C^c),
    ldisp(hdA,hdB,hdC),
    A0:readonly("A0="),
    C0:readonly("C0="),
    tmax:readonly("tmax="),
    paralelbircoz(),
    test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

--> paralelbircoz():=block(
    numsol:rk([rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC)],
    [A,B,C],[A0,0,C0],[t,0,tmax,0.1]),
    plot2d([[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)]]),
    [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
    [legend,"A","B","C"],
    [title,"Numerik Cozum"])]$

```

Ek 11. “paraleliki” Komutu İçin Maxima Kodları

```

--> paraleliki():=block(
    test:1,
    for i:1 while test>0 do
        (sbt:"          k1                      k2",
         rxn:"aA+bB-->cC+dD , eE+fF-->cC+dD",
         ldisp(sbt,rxn),
         a:readonly("a="),
         b:readonly("b="),
         c:readonly("c="),
         d:readonly("d="),
         e:readonly("e="),
         f:readonly("f="),
         k1:readonly("k1="),
         k2:readonly("k2="),
         hdA:'diff(A,t)=-a*(k1*A^a*B^b),
         hdB:'diff(B,t)=-b*(k1*A^a*B^b),
         hdC:'diff(C,t)=c*(k1*A^a*B^b+k2*E^e*F^f),
         hdD:'diff(D,t)=d*(k1*A^a*B^b+k2*E^e*F^f),
         hdE:'diff(E,t)=-e*(k2*E^e*F^f),
         hdF:'diff(F,t)=-f*(k2*E^e*F^f),
         ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD,hdE,hdF),
         A0:readonly("A0="),
         B0:readonly("B0="),
         E0:readonly("E0="),
         F0:readonly("F0="),
         tmax:readonly("tmax="),
         paralelikicoz(),
         test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

--> paralelikicoz():=block(
    numsol:rk([rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),
              rhs(hdD),rhs(hdE),rhs(hdF)],
              [A,B,C,D,E,F],[A0,B0,0,0,E0,F0],[t,0,tmax,0.1]),
              [discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
              [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
              [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
              [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)],
              [discrete,makelist([p[1],p[6]],p,numsol)],
              [discrete,makelist([p[1],p[7]],p,numsol)]],
              [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
              [legend,"A","B","C","D","E","F"],
              [title,"Numerik Cozum"])$

```

Ek 12. “paraleluc” Komutu İçin Maxima Kodları

```

-->   paraleluc() :=block(
      test:1,
      for i:1 while test>0 do
        (sbt:"          k1                      k2",
         rxn:"aA+bB+cC-->dD+eE+fF , pP+qQ+rR-->dD+eE+fF",
         ldisp(sbt,rxn),
         a:readonly("a="),
         b:readonly("b="),
         c:readonly("c="),
         d:readonly("d="),
         e:readonly("e="),
         f:readonly("f="),
         p:readonly("p="),
         q:readonly("q="),
         r:readonly("r="),
         k1:readonly("k1="),
         k2:readonly("k2="),
         hdA:'diff(A,t)=-a*(k1*A^a*B^b*C^c),
         hdB:'diff(B,t)=-b*(k1*A^a*B^b*C^c),
         hdC:'diff(C,t)=-c*(k1*A^a*B^b*C^c),
         hdD:'diff(D,t)=d*(k1*A^a*B^b*C^c+k2*P^p*Q^q*R^r),
         hdE:'diff(E,t)=e*(k1*A^a*B^b*C^c+k2*P^p*Q^q*R^r),
         hdF:'diff(F,t)=f*(k1*A^a*B^b*C^c+k2*P^p*Q^q*R^r),
         hdP:'diff(P,t)=-p*(k2*P^p*Q^q*R^r),
         hdQ:'diff(Q,t)=-q*(k2*P^p*Q^q*R^r),
         hdR:'diff(R,t)=-r*(k2*P^p*Q^q*R^r),
         ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD,hdE,hdF,hdP,hdQ,hdR),
         A0:readonly("A0="),
         B0:readonly("B0="),
         C0:readonly("C0="),
         P0:readonly("P0="),
         Q0:readonly("Q0="),
         R0:readonly("R0="),
         tmax:readonly("tmax="),
         paralelucocz(),
         test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

-->   paralelucocz() :=block(
      numsol:rk([rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),
               rhs(hdD),rhs(hdE),rhs(hdF),
               rhs(hdP),rhs(hdQ),rhs(hdR)],
               [A,B,C,D,E,F,P,Q,R],[A0,B0,C0,0,0,0,P0,Q0,R0],[t,0,tmax,0.1]),
      plot2d([[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[6]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[7]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[8]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[9]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[10]],p,numsol)]]),
      [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
      [legend,"A","B","C","D","E","F","P","Q","R"],
      [title,"Numerik Cozum"])$

```

Ek 13. “mixbir” Komutu İçin Maxima Kodları

```

--> mixbir() := block(
    test:1,
    for i:1 while test>0 do
    (sbt:" k1 k2 k3 k4 k5 k6",
    rxn:"aA->bB, bB->aA, bB->cC, cC->bB, cC->aA, aA->cC",
    ldisp(sbt, rxn),
    a:readonly("a="),
    b:readonly("b="),
    c:readonly("c="),
    k1:readonly("k1="),
    k2:readonly("k2="),
    k3:readonly("k3="),
    k4:readonly("k4="),
    k5:readonly("k5="),
    k6:readonly("k6="),
    hdA:'diff(A, t)=-k1*A^a+k2*B^b+k5*C^c,
    hdB:'diff(B, t)=k1*A^a-k3*B^b,
    hdC:'diff(C, t)=k3*B^b-k5*C^c,
    ldisp(hdA, hdB, hdC),
    A0:readonly("A0="),
    tmax:readonly("tmax="),
    mixbircoz(),
    test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

--> mixbircoz() :=(
    numsol:rk([rhs(hdA), rhs(hdB), rhs(hdC)],
    [A, B, C], [A0, 0, 0], [t, 0, tmax, 0.1]),
    plot2d([[discrete, makelist([p[1], p[2]], p, numsol)],
    [discrete, makelist([p[1], p[3]], p, numsol)],
    [discrete, makelist([p[1], p[4]], p, numsol)]]),
    [xlabel, "Zaman"], [ylabel, "Konsantrasyon"],
    [legend, "A", "B", "C"],
    [title, "Numerik Cozum"])]$

```


Ek 14. “mixiki” Komutu İçin Maxima Kodları

```

--> mixiki () :=block(
    test:1,
    for i:1 while test>0 do
    (sbt:" k1 k2 k3 k4 k5
    k6 k7 k8 k9 k10 k11 k12",
    rxn:"aA->bB,bB->aA,aA->cC,cC->aA,aA->dD,dD->aA,
    bB->cC,cC->bB,bB->dD,dD->bB,cC->dD,dD->cC",
    ldisp(sbt,rxn),
    a:readonly("a="),
    b:readonly("b="),
    c:readonly("c="),
    d:readonly("d="),
    k1:readonly("k1="),
    k2:readonly("k2="),
    k3:readonly("k3="),
    k4:readonly("k4="),
    k5:readonly("k5="),
    k6:readonly("k6="),
    k7:readonly("k7="),
    k8:readonly("k8="),
    k9:readonly("k9="),
    k10:readonly("k10="),
    k11:readonly("k11="),
    k12:readonly("k12="),
    hdA:'diff(A,t)=-k1*A^a+k2*B^b-k3*A^a+k4*C^c-k5*A^a+k6*D^d,
    hdB:'diff(B,t)=k1*A^a-k2*B^b-k7*B^b+k8*C^c-k9*B^b+k10*D^d,
    hdC:'diff(C,t)=-k3*A^a+k4*C^c-k7*B^b+k8*C^c-k11*C^c+k12*D^d,
    hdD:'diff(D,t)=-k5*A^a+k6*D^d+k9*B^b-k10*D^d+k11*C^c-k12*D^d,
    ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD),
    A0:readonly("A0="),
    tmax:readonly("tmax="),
    mixikicoz(),
    test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

--> mixikicoz () :=(
    numsol:rk([rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),rhs(hdD)],
    [A,B,C,D],[A0,0,0,0],[t,0,tmax,0.1]),
    plot2d([[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
    [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)]],
    [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
    [legend,"A","B","C","D"],
    [title,"Numerik Cozum"])]$

```

Ek 15. "mixuc" Komutu İçin Maxima Kodları

```

-->   mixuc () :=block(
      test:1,
      for i:1 while test>0 do
      (sbt:"  k1      k2      k3      k4",
      rxn:"aA->bB,bB->aA,cC->bB,cC->dD",
      ldisp(sbt,rxn),
      a:readonly("a="),
      b:readonly("b="),
      c:readonly("c="),
      d:readonly("d="),
      k1:readonly("k1="),
      k2:readonly("k2="),
      k3:readonly("k3="),
      k4:readonly("k4="),
      hdA:'diff(A,t)=-k1*A^a+k2*B^b,
      hdB:'diff(B,t)=k1*A^a-k2*B^b+k3*C^c,
      hdC:'diff(C,t)=-k3*C^c-k4*C^c,
      hdD:'diff(D,t)=k4*C^c,
      ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD),
      A0:readonly("A0="),
      C0:readonly("C0="),
      tmax:readonly("tmax="),
      mixuccoz(),
      test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

-->   mixuccoz () :=(
      numsol:rk([rhs(hdA),rhs(hdB),rhs(hdC),rhs(hdD)],
      [A,B,C,D],[A0,0,C0,0],[t,0,tmax,0.1]),
      plot2d([[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
      [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
      [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
      [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)]]),
      [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
      [legend,"A","B","C","D"],
      [title,"Numerik Cozum"])$

```

Ek 16. “mixdort” Komutu İçin Maxima Kodları

```

--> mixdort() := block(
  test:1,
  for i:1 while test>0 do
    (sbt:"      k1          k2
      k3          k4",
     rxn:"aA+bB->cC+dD, cC+dD->aA+bB,
     aA+eE->cC+fF, cC+fF->aA+eE",
     ldisp(sbt, rxn),
     a:readonly("a="),
     b:readonly("b="),
     c:readonly("c="),
     d:readonly("d="),
     e:readonly("e="),
     f:readonly("f="),
     k1:readonly("k1="),
     k2:readonly("k2="),
     k3:readonly("k3="),
     k4:readonly("k4="),
     hdA:'diff(A,t)=a*(-k1*A^a*B^b+k2*C^c*D^d-k3*A^a*E^e+k4*C^c*F^f),
     hdB:'diff(B,t)=b*(-k1*A^a*B^b+k2*C^c*D^d),
     hdC:'diff(C,t)=c*(k1*A^a*B^b-k2*C^c*D^d+k3*A^a*E^e-k4*C^c*F^f),
     hdD:'diff(D,t)=d*(k1*A^a*B^b-k2*C^c*D^d),
     hdE:'diff(E,t)=e*(-k3*A^a*E^e+k4*C^c*F^f),
     hdF:'diff(F,t)=f*(k3*A^a*E^e-k4*C^c*F^f),
     ldisp(hdA,hdB,hdC,hdD,hdE,hdF),
     A0:readonly("A0="),
     B0:readonly("B0="),
     E0:readonly("E0="),
     tmax:readonly("tmax="),
     mixdortcoz(),
     test:readonly("Tamam/Devam (0/1):"))$

--> mixdortcoz() :=(
  numsol:rk([rhs(hdA), rhs(hdB), rhs(hdC),
  rhs(hdD), rhs(hdE), rhs(hdF)],
  [A,B,C,D,E,F], [A0,B0,0,0,E0,0], [t,0,tmax,0.1]),
  plot2d([[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
  [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
  [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
  [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)],
  [discrete,makelist([p[1],p[6]],p,numsol)],
  [discrete,makelist([p[1],p[7]],p,numsol)]],
  [xlabel,"Zaman"], [ylabel,"Konsantrasyon"],
  [legend,"A", "B", "C", "D", "E", "F"],
  [title,"Numerik Cozum"])]$

```

Ek 17. "enzim" Komutu İçin Maxima Kodları

```

-->      enzim() :=block(
          test:1,
          for i:1 while test>0 do
            (sbt:"      ki      kg      k",
             rxn:"sS+eE->cC , cC->sS+eE, cC->pP+eE",
             ldisp(sbt,rxn),
             s:readonly("s="),
             e:readonly("e="),
             c:readonly("c="),
             p:readonly("p="),
             ki:readonly("ki="),
             kg:readonly("kg="),
             k:readonly("k="),
             hdS:'diff(S,t)=s*(-ki*S^s*E^e+kg*C^c),
             hdE:'diff(E,t)=e*(-ki*S^s*E^e+kg*C^c+k*C^c),
             hdC:'diff(C,t)=c*(ki*S^s*E^e-kg*C^c-k*C^c),
             hdP:'diff(P,t)=p*(k*C^c),
             ldisp(hdS,hdE,hdC,hdP),
             S0:readonly("S0="),
             E0:readonly("E0="),
             tmax:readonly("tmax="),
             enzimcoz(),
             test:readonly("Tamam/Devam(0/1):"))$

-->      enzimcoz() :=block(
          numsol:rk(
            [rhs(hdS),rhs(hdE),rhs(hdC),rhs(hdP)],
            [S,E,C,P],[S0,E0,0,0],[t,0,tmax,0.1]),
          plot2d(
            [[discrete,makelist([p[1],p[2]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[3]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[4]],p,numsol)],
             [discrete,makelist([p[1],p[5]],p,numsol)]]],
            [xlabel,"Zaman"],[ylabel,"Konsantrasyon"],
            [legend,"Substrat","Enzim",
             "Substrat-Enzim Kompleksi","Ürün"],
            [title,"Nümerik Çözüm"])]$;

```

Ek 18. “ktahmin” Komutu İçin Maxima Kodları

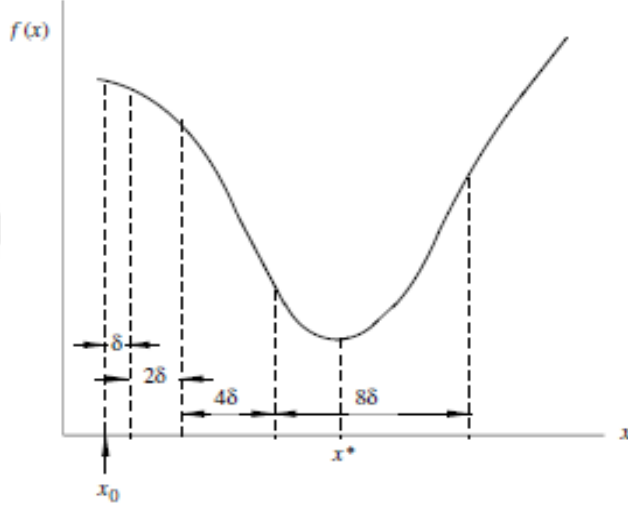
```

-->   ktahmin():=block(
      numer:true,
      k0:readonly("k0="),
      A0:readonly("A0="),
      t:readonly("t="),
      Bd:readonly("Bd="),
      f(k,t):=(A0*(1-exp(-k*t))-Bd)^2,
      eps:0.1,
      dk:1,
      K:0.5,
      test:1,
      if f(k0,t)>f(k0+dk,t) then p:1
      else if f(k0-dk,t)<f(k0,t) then p:-1
      else k1:k0+(dk*(f(k0-dk,t)-f(k0+dk,t)))/
        (2*(f(k0-dk,t)-2*f(k0,t)+f(k0+dk,t))),
      i:1,
      while test>eps do
        (while f(k0,t)>f(k0+p*2^(i-1)*dk,t) do
          (k0:k0+p*2^(i-1)*dk,i:i+1),
          o:k0+2^(i-2)*p*dk,
          if f(o,t)>=f(k0,t)
          then k0:k0+(2^(i-2)*p*dk*(f(k0-p*2^(i-2)*dk,t)-f(o,t)))/
            (2*(f(k0-p*2^(i-2)*dk,t)-
              2*f(k0,t)+f(o,t))) else
          k0:o+(2^(i-2)*p*dk*(f(k0,t)-f(k0+p*2^(i-1)*dk,t)))/(2*(f(k0,t)-
            2*f(o,t)+f(k0+p*2^(i-1)*dk,t))),
          test:2^(i-2)*dk,
          dk:K*dk),
      display(k0))$

```

Ek 19. Davies, Swann, Campey Algoritması

Davies, Swann, Campey Algoritması bir yaklaşım metodu ve fonksiyonu minimum yapan eşit aralıklı üç x noktası üreten bir search metodunun kombinasyonudur. Bu algoritma bu üç noktada fonksiyona quadratik olarak uyan ifadenin minimumunu vermektedir.



Şekil 34. Davies, Swann, Campey Algoritması için search metodu

Search metodunun temel tekniği Şekil 34. de geometrik olarak gösterilmiştir. $f(x)$ fonksiyonu için search x_0 noktası ile başlar. Bir başlangıç artışı δx ya belirlidir ya da seçilebilir. Search için doğru yönde (Şekil 34. deki durum için pozitif yön) gidilirse δx artış miktarı katlanarak devam eder. Yani $\delta x, 2\delta x, 4\delta x, 8\delta x, \dots$ olarak devam eder. x_0 dan başlayıp artış miktarları sırasıyla eklenip elde edilen x noktaları için $f(x)$ değerleri hesaplanır. Fonksiyonun artmaya başladığı x noktasında search durmaktadır ve elde edilen son iki noktanın orta noktası hesaplanmaktadır. Son olarak bu üç noktadan geçen quadratik fonksiyonun minimumu başlangıçtaki fonksiyonun minimumu olmaktadır.

Davies, Swann, Campey Algoritması adımları aşağıda verilmiştir (Adby ve Dempster, 1974).

1. $x_{0,1}, \delta x_1, K, \varepsilon$ toleransı ve f fonksiyonları girilir ve $k = 0$ olarak seçilir.
2. $k = k + 1$ için $x_{-1,k} = x_{0,k} - \delta k, x_{1,k} = x_{0,k} + \delta k$ noktaları hesaplanır. Ardından $f(x_{-1,k}), f(x_{0,k})$ ve $f(x_{1,k})$ değerleri hesaplanır.

Ek 19'un devamı

3. Pozitif search yönü test edilir.

Eğer $f(x_{1,k}) < f(x_{0,k})$ ise $p = 1$ alınıp 4. adıma gidilir. Aksi durumda

$f(x_{-1,k}) < f(x_{0,k})$ ise $p = -1$ alınıp 4. adıma gidilir.

$f(x_{-1,k}) \geq f(x_{0,k}) \leq f(x_{1,k})$ ise 7. adıma gidilir.

4. $n = 1, 2, \dots$ için $f(x_{n,k}) > f(x_{n-1,k})$ olana kadar $f(x_{n,k}) = f(x_{n-1,k} + 2^{n-1}p\delta k)$ hesaplanır.

5. $f_{m,k} = f(x_{n-1,k} + 2^{n-2}p\delta k)$ hesaplanır.

6. Eğer $f_{m,k} > f(x_{n-1,k})$ ise

$$x_{0,k+1} = x_{n-1,k} + \frac{2^{n-2}p\delta k(f(x_{n-2,k}) - f_{m,k})}{2(f(x_{n-2,k}) - 2f(x_{n-1,k}) + f(x_{m,k}))}$$

olur.

Eğer $f(x_{m,k}) < f(x_{n-1,k})$ ise

$$x_{0,k+1} = x_{m,k} + \frac{2^{n-2}p\delta k(f(x_{n-1,k}) - f_{n,k})}{2(f(x_{n-1,k}) - 2f(x_{m,k}) + f(x_{n,k}))}$$

olur. Eğer $2^{n-2}\delta k \leq \varepsilon$ ise 8. adıma gidilir. Aksi durumda $\delta_{k+1} = K\delta k$ alınıp 2. adıma geri dönlür.

$$7. x_{0,k+1} = x_{0,k} + \frac{\delta k(f(x_{-1,k}) - f_{1,k})}{2(f(x_{-1,k}) - 2f(x_{0,k}) + f(x_{1,k}))}$$

olur. Eğer $2^{n-2}\delta k \leq \varepsilon$ ise 8. adıma gidilir. Aksi durumda $\delta_{k+1} = K\delta k$ alınıp 2. adıma geri dönlür.

8. $x^* = x_{0,k+1}$ ve $f(x^*) = f(x_{0,k+1})$ olur.

ÖZGEÇMİŞ

Rıdvan YAPRAK, 22.06.1992 yılında İstanbul'un Eminönü semtinde doğdu. İlköğrenimini İTO Kadınlar Çeşmesi İlköğretim Okulu'nda, ortaöğrenimini Beyoğlu Dilnihat Özyeğin Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2010 yılında girdiği Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik bölümünü 2015 yılında bitirdi. 2015 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Matematik Anabilim dalında yüksek lisans öğrenimine başladı. Orta derecede İngilizce bilmektedir.

