**Yüzüncü Yıl Üniversitesi**

**Mühendislik-Mimarlık Fakültesi**

**Kimya Mühendisliği Bölümü**

**KMÜ 308 Kimya Mühendisliği Laboratuvarı I**

**Deney 3. Reaksiyon Hız İfadesinin Belirlenmesi**

**DENEYİN AMACI**

Kesikli reaktör verileri ile reaksiyon hız ifadesinin geliştirilmesi ve sıcaklığın reaksiyon hızına etkisinin incelenmesidir.

**KURAMSAL TEMELLER**

Bir kimyasal tepkimeye eşlik eden enerji değişimi ve tepkimenin denge konumu termodinamiğin konuları arasında incelenir. Ancak termodinamik, tepkime hızları hakkında bir şey söylemez. Başlangıçtan denge konumuna ulaşılana dek geçen süre içinde bir kimyasal tepkimenin; hızını, bu hızın hangi niceliklerle nasıl değiştiğini ve mekanizmasının yolu kimyasal kinetik inceler. Bu incelemeler, fiziksel ve kimyasal yöntemlerin birlikte uygulanmasıyla yapıldığından kimyasal kinetik, fizikokimyanın bir dalı kabul edilir. Bir tepkimenin nereye gittiği kimyasal termodinamik, hangi hızla oraya gittiği ise kimyasal kinetik içinde incelenir.

Yapılan araştırmalar, bazı tepkimelerin bir basamak, bazılarının ise iki ya da daha çok basamak üzerinden yürüdüğünü ortaya çıkarmıştır. Bir basamaklı olanlara ***basit tepkime***, çok basamaklı olanlara ise ***basamaklı tepkime***, ***karmaşık tepkime*** yada ***kompleks tepkim***e adı verilmiştir.

Basit tepkimeler bir yönlü ya da iki yönlü olabildiği gibi karmaşık tepkimelerin basamaklarından bazıları iki yönlü diğerleri ise bir yönlü olabilmektedir. Bir yönlü olan tepkimeye ***tersinmez tepkime***, iki yönlü olan tepkimeye ise ***tersinir tepkime*** denir. Tersinmez tepkimeler tümüyle tamamlandığı halde tersinir tepkimeler ancak bir denge konumuna ulaşılana kadar yürümektedir.

Toplam tepkimenin hızını hız belirleyen basamak adı verilen en yavaş basamağın hızı kontrol etmektedir. Başka bir deyişle, bir zincir nasıl en zayıf halkası kadar sağlam ise bir karmaşık tepkime de en yavaş basamağı kadar hızlıdır. Basamak tepkimeleri ve hız belirleyen basamak, deneyler yardımıyla belirlenerek bir karmaşık tepkimenin yürüdüğü yol anlamına gelen tepkime mekanizması ile aydınlatılır.

Gaz ya da sıvı karışımlar gibi bir faz içinde yürüyen kimyasal olaylara ***homojen tepkime***, iki ya da daha fazla faz içeren karışımlarda yürüyenlere ise ***heterojen tepkime*** denir. Bazı tepkimeler gibi karmaşık tepkimeler de homojen ya da heterojen nitelikte olabilmektedir.

Bir tepkimenin başlayabilmesi için tepkimeye giren bileşenlerin sahip olmaları gereken en düşük enerjiye ***aktivasyon (etkinleşme) enerjisi*** denir. Aktivasyon enerjisi tepkimeye giren maddelerin iç enerjisini yükselterek onları daha aktif hale getirmektedir. Aktivasyon enerjisi verilmedikçe bir tepkime yürüyemez. Aktivasyon enerjisi ancak bir katalizör kullanılarak düşürülebilir. Bir tepkimenin hızını yükseltmek için uygulanan işleme ***kataliz***, bu işlem için kullanılan maddelere ***katalizör*** adı verilir. Katalizörün tepkime karışımı ile aynı fazda olduğu işleme ***homojen kataliz***, ayrı fazda olduğu işleme ise ***heterojen kataliz*** denir. Basamak tepkimelerinde yer alabilen bir katalizör toplam tepkimede yer almadığından tepkime sonunda kimyasal bir değişikliğe uğramadan yeniden ortaya çıkmaktadır. Tepkime mekanizmasını değiştirerek hızın yükseltilmesine yol açan katalizörler toplam stokiyometrik tepkimenin termodinamik niceliklerini değiştirmezler. Tersine tepkime hızını düşürme işlemine ***inhibasyon***, bu işlem için kullanılan maddelere ise ***inhibitör*** denir.

Yaklaşık %90’ı katalizörlü olarak tasarlanan endüstriyel kimyasal tepkimelerin yürütüldüğü aygıtlara ***kimyasal reaktör*** adı verilir. Kimyasal reaktör tasarımında büyük ölçüde ***kimyasal termodinamik*** ve ***kimyasal kinetikten*** yararlanılır.

**Reaksiyon hızı ve reaksiyon hız sabiti**

***Reaksiyon hızı***; reaksiyona giren maddelerden veya reaksiyon sonucu oluşan maddelerden birinin molünün birim zamanda ve birim hacimde değişimidir. Reaksiyon hızı, tepkimeye giren bileşen cinsinden ifade edilirse ***harcanma hızı***, tepkimeden çıkan bileşen cinsinden ifade edilirse ***oluşum hızı*** olarak da adlandırılır. Eğer reaksiyon sabit hacimli bir reaktörde gerçekleşiyorsa reaksiyon hızı bileşenlerden herhangi birinin birim zamandaki konsantrasyonunun değişimi olacaktır. Reaksiyon hızı herhangi bir A bileşeni için aşağıdaki şekilde ifade edilir.

Verilen ifade de A bir ürün ise hız pozitif, A harcanan bir tepken ise hız negatiftir. Bu nedenle -rA, A tepkeninin harcanma hızıdır.

şeklinde verilen bir tepkime de sabit hacimli bir reaktörde A ve B tepkenlerinden C ve D ürünleri oluşuyor olsun. Tepkime sonunda C ve D ürünlerinin yanında reaktör kabında reaksiyona girmeden kalan bir miktar A ve/veya B tepkenleride bulunabilir. Böyle bir reaksiyon için harcanan A tepkeni cinsinden reaksiyon hız ifadesi aşağıdaki şekilde yazılır.

Burada a ve b deneysel olarak belirlenmesi gereken sabitlerdir. a reaksiyonun A reaktantına göre b ise B reaktantına göre reaksiyon mertebesidir. Reaktantlara göre belirlenen hız mertebelerinin toplamı toplam reaksiyon mertebesini verir. k ise reaksiyon hız sabitidir. Reaksiyon hızının birimi daima mol.dm–3.s–1’dir. Bu nedenle reaksiyon hız sabitinin birimi reaksiyon derecesine bağlı olarak değişir. Reaksiyon hız sabiti, sıcaklık ve basınçla değişmektedir. Bu nedenle, tepkime hızı sıcaklık ve basınç sabit tutularak yapılan deneylerden elde edilen veriler yardımıyla bulunur. Genel olarak n. dereceden gerçekleşen bir reaksiyon için reaksiyon hız sabitinin birimi;

***(zaman)-1(konsantrasyon)1-n’dir.***

**Kesikli Reaktör**

Reaksiyona girecek bileşenler reaksiyon başlangıcında reaktöre beslenir. Reaksiyon süresince reaktöre tekrar bir besleme yapılmaz ve ürün çıkışı gerçekleşmez. Reaksiyon belli bir süre sonra sona erdirilir ve ürünler ile reaksiyona giren bileşenlerin kalanları reaktörden alınır. Bu şekilde çalışan reaktör sistemine ***kesikli reaktör*** adı verilir. Reaktör kabından belli aralıklarla örnek alınırsa geçen süreyle birlikte reaktörde gerçekleşen dönüşüm belirlenir. Eğer reaksiyon süresince belirli aralıklarla besleme yapılırsa veya ürün alınırsa bu şekilde çalışan reaktör sitemine ***yarı kesikli reaktör*** adı verilir.

**DENEYSEL YÖNTEM**

Bu çalışma için seçilen reaksiyon etil asetatın sodyum hidroksitle gerçekleştirdiği sabunlaşma reaksiyonudur ve izotermal işlem için seçilen bir reaksiyondur. Reaksiyon;

NaOH + CH3COOC2H5 → CH3COONa + C2H5OH

Sodyum hidroksit + Etil asetat → Sodyum asetat + Etil alkol

şeklinde gerçekleşmektedir. Reaksiyona giren maddelerin başlangıç derişimleri (CAo) eşit olduğu ve t zaman sonra harcanan reaktant derişiminin X olduğu varsayımı yapılırsa t zaman sonundaki konsantrasyonlar aşağıdaki gibi olur.

NaOH + CH3COOC2H5 → CH3COONa + C2H5OH

A + B→ C + D

**Başlangıç:** CAo CAo - -

**Değişim:** -X -X X X

**Denge:** CAo -X CAo -X X X

İkinci dereceden gerçekleşen reaksiyona göre hız sabiti;

Ve son olarak

denklemi elde edilir. Denkleme göre ifadesine karşılık t grafiğe geçirilirse oluşan lineer doğrunun eğimi reaksiyon hız sabitini (k) verecektir.



**Şekil 1.** NaOH konsantrasyonunun zamanla değişim grafiği



**Şekil 4.** ifadesinin zamana (t) karşı değişim grafiği

***Deney A: Kesikli Karıştırmalı reaktörde reaksiyon hız sabitinin bulunması***

1. Kesikli reaktör kimyasal reaktör servis ünitesine bağlanılır.
2. Cihazın fişi takılır ve arka kısım da yer alan sigortalar açık konumuna getirilir.
3. Su haznesi distile su ile doldurulur. Ardından sirkülatör çalıştırılır ve su boruların içinden su geçirilerek borularda kalan hava sistemden uzaklaştırılır. Haznede su azalınca tekrar su ilavesi yapılır. Reaktör kabı içerisine dolaştırılan suyun sıcaklığı zamanla otomatik olarak ayarlanan sıcaklığa gelir.
4. Sıcaklık kontrol panelinden reaksiyon sıcaklığı 20°C’ ye ayarlanır.
5. Karıştırıcı hızı 7.0 olarak ayarlanır.
6. İki ayrı mezüre 500 mL 0.05 M etil asetat ve 500 mL 0.05 M sodyum hidroksit çözeltileri doldurulur.
7. Reaksiyon kabına ilk olarak 500 mL sodyum hidroksit çözeltisi konulur ve sıcaklık 20°C’ye geldiği andaki iletkenlik cihaz üzerindeki iletkenlik panelinden okunur.
8. Okuma işleminin ardından rektördeki sodyum hidroksitin üzerine 500 mL etil asetat çözeltisi eklenir ve kapak kapatılınca iletkenlik panelinin üzerinde görülen ilk değer okunur. Ardından 30 saniyelik aralıklarla 45 dakika boyunca değişen iletkenlik değerleri okunur.
9. Yatışkın duruma ulaşılana kadar değişik zamanlarda çıkış akımından numuneler alarak reaktant (NaOH) konsantrasyonunu ölçün. Dolayısıyla reaksiyon ortamına etil asetat çözeltisi eklendikten 5 dk sonra karışımdan 50 mL’lik örnek alınarak, bir erlende hazır bulunan 25 mL 0,05 M’ lık HCl çözeltisine boşaltılarak reaksiyon durdurulur. Erlendeki asidin fazlası 0,05M lık NaOH çözeltisi ile fenolfitalin indikatörü eşliğinde geri titre edilir. Reaksiyon ortamından 50 mL’ lik örneklerin alınmasına ve aynı şekilde titre edilmesine 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, ve 100’ üncü dakikalarda da devam edildi.
10. Deneyin tamamlanmasının ardından reaktör kabının içi distile suyla yıkanır. Sıcaklık ve iletkenlik sensörlerinin uç kısımları da distile suyla yıkanır.
11. Aynı işlemler 30°C sıcaklık için tekrarlanır.

***Deney B: Reaksiyon hızına reaktant konsantrasyonu etkisinin belirlenmesi***

1. A deneyi için hazırlanan sistem hazırlanır.
2. Ancak A deneyinde kullanılan 0.05 M reaktant konsantrasyonlarının B deneyinde 0.1 M olarak kullanılacaktır.

**HESAPLAMALAR VE TARTIŞMA**

aμ =

bμ =

T =

V =

k =

C∞ = bo eğer bo<ao

C∞ = ao eğer bo≥ao

ΛC∞ = 0.070[1+0.0284(T–294)].C∞ T≥294 için

Λao = 0.195[1+0.0184(T–294)].ao T≥294 için

Λ0 = Λao (c0=0 varsayılır)

a∞ = 0 eğer ao<bo

a∞ = 0 eğer ao≥bo

Λa∞ = 0.195[1+0.0184(T–294)]. a∞ eğer ao= 0 değilse

Λ∞ = ΛC∞ + Λa∞

 a1 = (a∞ - ao)[] + ao

Ayrıca titrasyon işleminde aşağıdaki eşitlikten yararlanarak;

 VNaOH . MNaOH = VHCl . MHCl – VNaOH . MNaOH

Buradan tepkime başladıktan t süre sonra ortamdaki bazın derişimibulunabilir.

1. Her bir deney için dönüşüm oranlarını hesaplayınız.
2. Reaksiyon derecesini ve reaksiyon hız sabitini belirleyiniz.
3. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini ve reaksiyonun hız sabitinin sıcaklık bağımlılığını belirleyiniz.
4. Artan konsantrasyonun reaksiyon hızını ve reaksiyon hız sabitini nasıl etkilediğini açıklayınız.
5. Artan sıcaklığın reaksiyon hızını ve reaksiyon hız sabitini nasıl etkilediğini açıklayınız.
6. Sıcaklık ve konsantrasyon dışında yapılan deneyde reaksiyon hızını ve reaksiyon hız sabitini etkileyebilecek diğer faktörleri açıklayınız.
7. Hesaplamalar sonucunda elde edilen verileri ve grafikleri literatür bilgileriyle karşılaştırınız.
8. Deneyde kesikli reaktör yerine başka reaktör tiplerinden kullanılsaydı sonuçların nasıl değişeceğini açıklayınız.

**SORULAR**

1. Kesikli reaktör nedir? Çalışma prensibini açıklayınız.
2. Reaksiyon hızı ve reaksiyon hız sabitini açıklayınız.
3. Reaksiyon hızını ve reaksiyon hız sabitini etkileyen parametreleri açıklayınız.
4. Reaksiyon çeşitlerini açıklayınız. Reaksiyonlarda katalizör kullanılmasının nedenini açıklayınız.
5. Arrehenius eşitliğini açıklayınız.
6. İzotermal ve adyabatik koşulları açıklayınız.
7. Kesikli reaktör tasarım eşitliğini birinci, ikinci ve üçüncü mertebe reaksiyon ifadeleri için türetin.

**KAYNAKLAR**

1. CONNORS C.A., “*Chemical Kinetics : The Study of Reaction Rates in Solution”,* VCH, New York (1990).
2. FOGLER H.S., “*Elements of Chemical Reaction Engineering”,* 2nd ed, Prentice-Hall International (1992).
3. HOUSTON P.L., *“Chemical Kinetics and Reaction Dynamics”,* 1st ed, Mc Graw-Hill, Boston (2001).
4. MISSEN R.W., *“Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics”,* J. Wiley Press, New York (1999).
5. LEVENSPIEL O., *“Chemical Reaction Engineering”,* J. Wiley Press, New York (1999).
6. Smith, J.M., ‘*Chemical Engineering Kinetics’*, McGraw Hill Int., (1981)