



Marmara University Publication No : 518
Faculty of Science and Letters Publication No: 29

KİMYA '92

CHEMISTRY '92

**VIII. KİMYA VE KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
SEMPOZYUMU**

**TURKISH
VIII th NATIONAL SYMPOSIUM
ON
CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING**

VOLUME III

Editor-in-Chief

Adnan AYDIN

PHYSICAL CHEMISTRY

POLYMER CHEMISTRY

Co-Editors

Mahir ARIKOL

Mustafa L. BERKEM

Marmara University
Faculty of Science and Letters
Department of Chemistry



7-11 September 1992

Istanbul, Türkiye

**YARIŞMALI ARDIL İKİNCİ MERTEBE TERSİNMEZ
REAKSİYONLARIN KİNETİK VERİLERİNİN
ELDE EDİLMESİ İÇİN YENİ BİR YÖNTEM :
ETİLEN GLİKOL DİASETATIN SABUNLAŞMASI**

A02

Taner TANRISEVER* ve İnci (ÇETİN) SÖNMEZOĞLU**

*Uludağ Üniversitesi Necatibey Eğitim Fakültesi Kimya bölümü 10100 Balıkesir-Türkiye

**Yıldız Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 80270 Şişli-İstanbul-Türkiye

**A NEW METHOD FOR KINETICS DATA OF COMPETITIVE
CONSECUTIVE IRREVERSIBLE SECOND-ORDER REACTIONS:
THE SAPONIFICATION OF ETHYLENE GLYCOL DIACETATE
SUMMARY**

In this study, in order to estimate rate constants of competitive consecutive irreversible second-order reactions, a new method has been developed. There has been rate constant more than one in this type reactions, but the method developed can be applied to reactions containing two rate constants only. To estimate both rate constant, the saponification of ethylene glycol diacetate has been chosen as model.

By using this new method, the rate constants was established at four different temperatures, the accuracy of the results was tested by means Runge-Kutta Method. At next step, corresponding activation parameters of the system was estimated.

The rate constants can be obtained directly at only one experimental study. As regard to this matter, the new method is more practical than else methods and it is predominant to other methods.

In obtaining kinetics data was used the conductometric method.

ÖZET

Bu çalışmada; yarışmalı ardıl tersinmez ikinci mertebe reaksiyonların hız sabitlerini hesaplayabilmek için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Bu tip reaksiyonlarda birden fazla hız sabiti vardır. Fakat geliştirilen yöntem sadece iki hız sabiti içeren reaksiyonlara uygulanabilir. Her iki hız sabitini hesaplayabilmek için model olarak etilen glükol diasetatın sabunlaşması seçilmiştir.

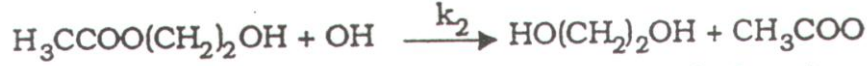
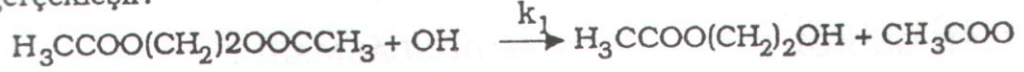
Bu yöntem kullanılarak hız sabitleri dört farklı sıcaklıkta belirlenmiş ve sonuçların doğruluğu Runge-Kutta Yöntemi uygulanarak test edilmiştir. Bir sonraki adımda ise aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır.

Hız sabitleri tek bir deneysel çalışmada doğrudan bulunabilir. Bu açıdan geliştirilen yeni yöntem diğerlerinden daha pratik ve üstündür.

Kinetik verilerin elde edilmesinde kondüktometrik yöntem kullanılmıştır.

GİRİŞ

Yarışmalı ardıl tersinmez ikinci mertebe reaksiyonlara örnek sistem olarak seçilen etilen glikol diasetatın bazik hidrolizi aşağıdaki reaksiyonlara göre gerçekleşir.



Eğer başlangıçtaki ester konsantrasyonu ile baz konsantrasyonu birbirine eşit alınacak olursa herhangi bir t anı için aşağıdaki eşitlik yazılabilir.

$$V = (d\alpha/dt) = k_1(c-\alpha)(c-\gamma) + k_2(c-\alpha)(\gamma-\beta) \quad (\text{I})$$

Burada C; ester ve bazın konsantrasyonu, α ; asetat konsantrasyonu, γ ; diesterin dönüşen miktarına, β ; monoesterin dönüşen miktarını göstermektedir. $\alpha = \gamma + \beta$ olduğundan Eşitlik-I aşağıdaki şekilde düzenlenebilir.

$$V = (d\alpha/dt) = C^2k_1 + (2k_2 - k_1) C\gamma + (k_1 - 2k_2) \alpha\gamma - (k_1 + k_2) C\alpha + \alpha^2k_2 \quad (\text{II})$$

Bu eşitliğe göre; başlangıçta hiç ürün bulunmayacağından başlangıç anı için Eşitlik-II aşağıdaki şekle gelir.

$$V = (d\alpha/dt)_{\alpha=0} = C^2k_1 \quad (\text{III})$$

Eğer eşitlik-II'nin asetat konsantrasyonuna göre türevi alınırsa aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$dV/d\alpha = (2k_2 - k_1) (d\gamma/d\alpha) C + (k_1 - 2k_2) \gamma + (k_1 - 2k_2) (d\gamma/d\alpha) \alpha - (k_1 + k_2) C + 2\alpha k_2 \quad (\text{IV})$$

Başlangıç anı için $\alpha=0$ ve $(d\gamma/d\alpha) = 1$ olduğundan, başlangıç anı için Eşitlik-IV aşağıdaki gibi yazılır.

$$(dV/d\alpha)_{\alpha=0} = (k_2 - 2k_1) C \quad (\text{V})$$

(III) ve (V) eşitliklerinden hareketle V (α) ile α arasında çizilecek grafiğin hız eksenini (V)'yi kestiği nokta yardımıyla k_1 hız sabitinin değeri, bu noktaya çizilen teğetin eğiminden hareketle k_2 hız sabitinin büyüklüğü belirlenebilir.

Çeşitli zamanlardaki asetat konsantrasyonu, α 'nın belirlenmesi için iletkenlik yönteminden faydalanabilir(1). Bu yöntemle göre herhangi bir t anındaki iletkenlik (L_t), başlangıçtaki iletkenlik (L_0) ve reaksiyonun tamamlanmasından sonraki iletkenlik (L_∞) olmak üzere asetat konsantrasyonu (α);

$$\alpha = C[(L_0 - L_t)/(L_t - L_\infty)]/[L_0 - L_t/(L_t - L_\infty) + 1]$$

olacaktır.

Farklı sıcaklıklarda hız sabitlerinin hesaplanması için $\ln(k)$ ile $1/T$ yada $\ln(k/T^{1/2})$ ile $1/T$ arasında grafik çizilebilir. Bu sistem için $\ln(k) - 1/T$ grafiğinin eğrisel $\ln(k/T^{1/2}) - 1/T$ grafiğinin ise doğrusal olması nedeniyle $\ln(k/T^{1/2})$ ile $1/T$ arasında grafik çizmenin daha uygun olacağı görülmüştür(2).

DENEL BÖLÜM

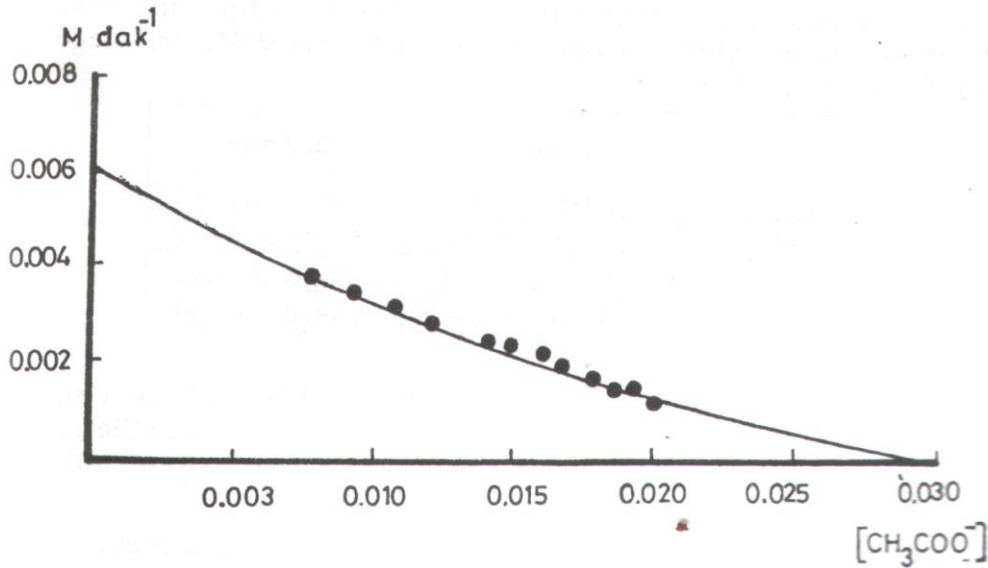
Bazik hidrolizi gerçekleştirebilmek için kullanılan NaOH çözeltisi potasyum asit ftalat primer standardı ile ayarlanmıştır. Bu NaOH çözeltisinin bazikliği çalışılan sıcaklığa göre 5-10 kat seyreltilerek düşürülmüştür. Böylece çözeltinin iletkenliği istenilen değere çekilmiştir. Seyreltmede kullanılan balon joje ve pipetler kalibre edilmiştir.

Yukarıda anlatıldığı şekilde hazırlanan bazik çözelti çift cidarlı reaksiyon kabına konularak bir termostat yardımıyla sıcaklık istenilen değere getirilmiştir. Bu sıcaklıkta ilk iletkenlik değeri okunduktan sonra etilen glikol diasetat konsantrasyonu baz konsantrasyonuna eşit olacak şekilde magnetik karıştırıcı ile sabit bir hızla karıştırılan bazik çözeltiye ilave edilerek reaksiyon başlatılmış ve iletkenlik değişimi olmadığı zamana kadar kaydedilmiştir.

k_1 ve k_2 hız sabitlerinin belirlenebilmesi için $\alpha(t)$ -t grafiği çizilmiştir. Bu grafie çeşitli zamanlar için teğetler çizilerek bu teğetlerin eğiminden bu zamanlardaki reaksiyon hızları belirlenmiştir. Elde edilen reaksiyon hızları (V) ile asetat konsantrasyonu (α), arasında $V(\alpha)$ - α grafiği çizilerek $\alpha=0$ 'daki reaksiyon hızı (V) noktası ve eşitlik (III) yardımıyla k_1 hız sabiti, bu noktaya çizilen teğetin eğimi ve eşitlik (V) yardımıyla k_2 hız sabiti belirlenmiştir.

SONUÇLAR ve TARTIŞMA

10-25°C arasında dört farklı sıcaklıkta çalışılarak Tablo 1'deki hız sabitleri elde edilmiştir. Örnek olması açısından 10°C çalışmasına ilişkin reaksiyon hızının asetat konsantrasyonu ile değişimi Grafik 1'de verilmiştir.



Grafik I: 10°C'de $C_{OH}=C_{Diest}=2.92 \times 10^{-2}$ M'da etilen glikol diasetatın sabunlaşması için $V(\alpha)$ - α grafiği

Grafik 1'e benzer grafikler yardımıyla elde edilen hız sabitleri Tablo 1'de toplanmıştır.

Tablo 1. Etilen glikol diasetatın birinci ve ikinci adım hız sabitleri

t/°C	$(k_1/2)/1 \text{ mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$	$k_2/1 \text{ mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$
10.0	3.519	4.051
15.0	6.093	6.765
20.0	8.796	8.841
25.0	14.661	16.673

Yukarıda Tablo 1'de görülen hız sabitlerinin ne derece doğru olduğunun anlaşılabilmesi için Runge-Kutta 2.derece denklemlerin integrasyonu yöntemi(3) kullanılarak bu hız sabitleri için çeşitli zamanlardaki olması gereken baz konsantrasyonu belirlenerek sonuçlar denel değerlere karşı grafiğe alınarak incelendiklerinde konsantrasyonlarda ortaya çıkan hata en az 25°C çalışmasında olup ortalama $\pm 3.21 \times 10^{-4}$ M'dir. En fazla hataysa 20°C çalışmasında olup ortalama $\pm 7.98 \times 10^{-4}$ M'dir. Başlangıç konsantrasyonlarına göre yapılan hataysa ± 1.13 -2.20 arasında değişmektedir. Denel değerlerle teorik değerler arasındaki korelasyon katsayıları ise 10,15,20 ve 25°C için sırasıyla 0.9985,0.9996,9.9965 ve 0.9990'dır.

Hız sabitlerinin belirlenen değerleri 25°C için J.Rotger, M.Derbsy çalışmasının değerleriyle yaklaşık aynıdır(4). Fakat bu maddeye ilişkin başka sıcaklıklarda çalışmanın bulunmaması nedeniyle hız sabitleri karşılaştırılamamıştır.

Elde edilen hız sabitlerinin kullanılmasıyla elde edilen aktivasyon parametreleri Tablo 2'de toplanmıştır.

Tablo 2. Etilen glikol diasetatın birinci ve ikinci adım sabunlaşma reaksiyonuna ilişkin aktivasyon parametreleri (ΔS^* , ΔH^* değerleri 25°C içi hesaplanmıştır)

	1. Adım	2. Adım
E_a	15316 cal/mol	14838 cal/mol
ΔS^*	-3.84 cal/mol K	-5.30 cal/mol K
ΔH^*	14725 cal/mol	14246 cal/mol
ΔG^*	15870 cal/mol	15826 cal/mol

Aktivasyon parametreleri için daha önce elde edilmiş değerler olmadığından herhangi bir karşılaştırma yapmak güçtür. Fakat etilen glikol diasetat ve etilen glikol monoasetatın aktivasyon parametreleri arasında pek fazla fark yoktur.

Elde edilen tüm bu sonuçlara göre ileri sürülen bu yöntem, bu tip reaksiyonların hız sabitlerinin belirlenmesi için kullanılabilir. Ayrıca; bu yöntem daha önce A.Frost ve W.C.Schwemer(5) tarafından dolaylı yoldan hız sabitlerinin bulunmasında kullanılan yöntemle göre daha pratik ve doğrudan hız sabitlerinin hesaplanması nedeniyle, J.Rotger ve M.Derbeys tarafından önerilmiş tek sıcaklık çalışmasını bitirebilmek için birden fazla deney yapmayı gerektiren yöntemle tercih edilebilir.

KAYNAKLAR

1. F.Daniels, J.H.Mathews, J.W.Williams, P.Bender, R.A.Alberty, **Experimental Physical Chemistry**, University of Wisconsin, 5nd. Ed., (1956) 130-131.
2. O.Levenspiel, **Chemical Reactions Engineering**, 2nd. Ed., (1972) 23-24.
3. N.Gültekin, **Bilgisayara Giriş Basic Programlama**, Karadeniz Teknik Üniversitesi, (1989) 228-231.
4. J.Rotger, M.Derbeys, **C.R.Acad. Sc.**, Paris, 282 (26 avril 1976), Serie C, 753-755.
5. A.A.Frost and W.C.Schwemwer, **J.Chem.Soc.**, 74 (1952) 1968-1973.