



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ester hid. etilen glikol dia.
bazik hid. hız ortam ve etk.

Yüksek Lisans Tezi

Taner Tannisever

37

YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİM-

25.000

84

ESTER HİDROLİZİ

[ETİLEN GLİKOL DİASETAT'IN BAZİK HİDROLİZ
HIZINA ORTAM VE SICAKLIK ETKİSİ]

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TANER TANRISEVER

İstanbul - 1991

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot : R 361
: .97.....
Alındığı Yer : Fen Bil. Enstitüsü.....
:
Tarih : 23/3/1992
Fatura : -
Fiyatı : 25.000 TL.
Ayniyat No : 1/1
Kayıt No : 48239
UDC :
Ek :
x

. . 0.

KÜTÜPHANE DOK. DAİ. BAŞKANLIĞI

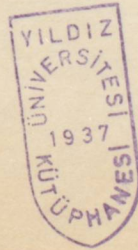
ESTER HİDROLİZİ

ETİLEN GLİKOL DİASETAT'IN BAZİK HİDROLİZ
HIZINA ORTAM VE SICAKLIK ETKİSİ

97

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TANER TANRISEVER



İstanbul - 1991

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

İçerik

TANIR LIĞI

SÖZ

TEŞEKKÜR

1. Bölüm

TEŞEKKÜR

Çağdaş bir yaklaşımla tez konumun belirlenmesinde ve çalışmalarım süresince yardımını esirgemeyen değerli danışmanım Prof.Dr.İnci (Çetin) Sönmezoğlu'na,

Çalışmalarım süresince bilgilerinden faydalandığım öğretim üyelerine ve her türlü desteği esirgemeyen U.Ü. Necatibey Eğitim Fakültesi'ndeki hocalarım ve mesai arkadaşlarıma,

Tezimi okuyup değerlendiren jüri üyelerine,

Çalışmalarım sırasında beni destekleyen aileme teşekkür ederim.

Taner TANRISEVER

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET

TABLO LİSTESİ

ŞEKİL LİSTESİ

SEMBOL LİSTESİ

1. GİRİŞ

2. GENEL BÖLÜM

2.1. ESTER VE ESTER HİDROLİZİ.....	2
2.2. ESTERLERİN HİDROLİZ HIZLARI VE İZLENMELERİ.....	7
2.3. ESTERLERİN HİDROLİZ HIZINA ETKİ EDEN FAKTÖRLER.....	11
2.3.1. Reaksiyona Giren Maddelerin Türü ve Ayrılan Grup Etkisi.....	11
2.3.2. Reaksiyona Giren Maddelerin Konsantrasyonun- un Reaksiyon Hızları Üzerine Etkisi.....	15
2.3.3. Reaksiyon Hızı Üzerine Sıcaklık Etkisi.....	15
2.3.4. Reaksiyon Hızı Üzerine Çözücü Etkisi.....	19
2.3.4.1. İki Polar Molekül Arasında Meydana Gelen Reaksiyonlarda Çözücü Etkisi..	19
2.3.4.2. İyon-Polar Molekül Arasında Meydana Gelen Reaksiyonlarda Çözücü Etkisi..	22
2.4. İKİNCİ MERTEBE İRREVERSİBL YARIŞMALI-ARDIL TEPKİME- LERİN REAKSİYON KİNETİĞİ.....	23
2.5. ESTER HİDROLİZ KİNETİĞİNİN İZLENMESİNDE İLETKENLİK YÖNTEMİ.....	28
2.5.1. İletkenlik ve İletkenliğe Etki Eden Faktör- ler.....	28

	Sayfa No
2.5.1.1. Ortamdaki İyonların Türü.....	29
2.5.1.2. Ortamdaki İyon Konsantrasyonu.....	31
2.5.1.3. İletkenlik Üzerine Ortam Etkisi...	32
2.5.2. İletkenlik ile İkinci Mertebe Reaksiyon kinetiği Arasındaki Bağıntılarının Çıkarıl- ması.....	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR	
3.1. ALET VE KİMYASAL MADDELER.....	37
3.2. DENEYSEL YÖNTEM	
3.2.1. CH ₃ OH-H ₂ O Çözücü Ortamları ve NaOH Çözelti- lerinin Hazırlanması ve Ayarlanması.....	39
3.2.2. Deneyin Yapılışı.....	41
3.3. HESAPLAMALAR	
3.3.1. İletkenlik Verilerinden α , Ürün Konsantras- yonlarının Hesaplanması.....	42,44
3.3.2. k_1 ve k_2 Reaksiyon Hız Sabitlerinin Hesaplan- ması.....	42,49
3.3.3. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması.....	42,69
3.3. DENEYSEL BULGULAR.....	71
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	81
EKLER	83
KAYNAKLAR	89
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

ABSTRACT

Bu çalışma, diesterlerin bazik hidrolizine ilişkin reaksiyon hız sabitlerinin araştırılmasında yeterli çalışmanın bulunmaması, ve yapılan bazı çalışmalarda da, titrimetrik yöntemle çalışılmış olmasından kaynaklandı.

Bu çalışmada, diester olarak seçilen etilen glikol diasetatın, 10-25°C sıcaklık aralığında ve su ve metanol-su ortamlarında bazik hidrolizi, kondüktometrik yöntemle incelendi.

Etilenglikol diasetat, literatüre göre (3,4) iki adımda hidrolizlenir ve her iki adımda da ikinci merteye reaksiyon kinetiğine sahiptir. Bu nedenle, monoesterlerin hidroliz hız sabitlerinin tayinine uygulanabilen, iletkenlik yöntemi doğrudan kullanılamaz. İletkenlik yöntemini, 2.mertebe 2 adımlı bir reaksiyon kinetiğinin incelenmesinde kullanabilmek için, bu çalışmada yeni bağıntılar türetildi ve bunlar kullanıldı.

10-25°C sıcaklık aralığında ve su ve %9,%18, %30,%40.5 (wt/wt) metanol-su ortamlarında Etilenglikol diasetatın bazik hidrolizine ilişkin hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpi, entropi ve serbest enerjileri saptandı.

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

ABSTRACT

Tablo 2.1. %90 Etanol-Su'da Alkil Asetatların
alkali hidrolizi..... 12

In this study the kinetics of competitive consecutive second-order reactions are investigated by conductometric method. Measurements of the rate of hydrolysis of the ester, Ethyleneglycoldiacetate, have been made and used as an illustration of the application of the theory.

Kinetics behaviour of the basic hydrolysis of ethyleneglycoldiacetate in water and water-methanol solutions are studied over temperature range 10 - 25°C and calculated the activation energy entalpy, entropy and free energy.

Methanol concentration dependence of activation parameters in basic ester hydrolysis are estimated.

Tablo 3.2. 20.00 (wt/vt) metanol/su ortamında
20.0 ± 0.1°C'da etilen glikol diasetatın alkali hidrolizi için kinetik veriler..... 17

Tablo 3.4. 40.00 (wt/vt) metanol/su ortamında
25.0 ± 0.1°C'da etilen glikol diasetatın alkali hidrolizi için kinetik veriler..... 48

Tablo 3.5. Etilen glikol diasetatın 70.00(wt/vt) metanol/su ortamında ve 10.0 ± 0.1°C'da hidrolizi için, reaksiyon hızları ve acetat konsantrasyonları..... 62

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. %70 Diaksan-Su da Alkil Asetatların alkali hidrolizi.....	12
Tablo 2.2. Suda 25°C de bazı iyonlara ilişkin limit iyonik iletkenlikler.....	30
Tablo 3.1. %0.00 (wt/wt) metanol/su ortamında 10.0 ± 0.1°C da etilen glikol diasetatın bazik hidrolizi için kinetik veriler.....	45
Tablo 3.2. %0.00 (wt/wt) metanol/su ortamında 15.0 ± 0.1°C da etilen glikol diasetatın bazik hidrolizi için kinetik veriler.....	46
Tablo 3.3. %0.00 (wt/wt) metanol/su ortamında 20.0 ± 0.1°C da etilen glikol diasetatın bazik hidrolizi için kinetik veriler.....	47
Tablo 3.4. %0.00 (wt/wt) metanol/su ortamında 25.0 ± 0.1°C da etilen glikol diasetatın bazik hidrolizi için kinetik veriler.....	48
Tablo 3.5. Etilen glikol diasetatın %0.00(wt/wt) metanol/su ortamında ve 10.0 ± 0.1°C de hidrolizi için, reaksiyon hızları ve Asetat konsantrasyonları.....	62

Tablo 3.6.	Etilen glikol diasetatın %0.00 (wt/wt) metanol/su ortamında ve $15.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ da hidrolizi için, reaksiyon hızları ve Asetat konsantrasyonları.....	62
Tablo 3.7.	Etilen glikol diasetatın %0.00(wt/wt) metanol/su ortamında ve $20.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ da hidrolizi için reaksiyon hızları ve Asetat konsantrasyonları.....	63
Tablo 3.8.	Etilen glikol diasetatın %0.00(wt/wt) metanol/su ortamında ve $25.0 \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ da hidrolizi için reaksiyon hızları ve Asetat konsantrasyonları.....	63
Tablo 3.9.	Etilen glikol diasetatın %0.00(wt/wt) metanol/su ortamı için $10-25^{\circ}\text{C}$ aralığındaki bazik hidrolizine ait reaksiyon hız sabitleri.....	68
Tablo 3.10.	Çeşitli ortam sıcaklıklarında Etilen glikol diasetatın bazik hidrolizi için saptanan reaksiyon hızları.....	73
Tablo 3.11.	Çeşitli ortamlarda ve 20°C da Etilen glikol diasetatın bazik hidrolizi için saptanan Aktivasyon parametreleri.....	79

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1.	20°- 30° de suda ayrılan grubun pK_a değerine karşı hidroksit ile asetat esterlerinin reaktifleri.....	14
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan düzenek	38
Şekil 3.2.	25°C için % (wt/wt) metanol/su-yoğunluk grafiği.....	40
Şekil 3.3.	10°C için zamanla Asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$	51-52
Şekil 3.4.	15°C için zamanla Asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$	53-55
Şekil 3.5.	20°C için zamanla Asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$	56-58
Şekil 3.6.	25°C için zamanla Asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$	59-61
Şekil 3.7.	10°C için reaksiyon hızlarının Asetat konsantrasyonu ile değişimi, $v = f(\alpha)$	64
Şekil 3.8.	15°C için reaksiyon hızlarının Asetat konsantrasyonu ile değişimi, $v = f(\alpha)$	65
Şekil 3.9.	20°C için reaksiyon hızlarının Asetat konsantrasyonu ile değişimi, $v = f(\alpha)$	66

- Şekil 3.10. 25°C için reaksiyon hızlarının Asetat konsantrasyonu ile değişimi, $v = f(\alpha)$.. 67
- Şekil 3.11. %0.00, %9.00, %18.0, %30.0 ve %40.5 (wt/wt) metanol/su ortamlarında 1.adım için $\log k_1 / T = f(1/T)$ grafiği..... 74
- Şekil 3.12. %0.00, %9.00, %18.0, %30.0 ve %40.5 (wt/wt) metanol/su ortamlarında 2.adım için $\log k_2 / T = f(1/T)$ grafiği..... 75
- Şekil 3.13. %0.00, %9.00, %18.0, %30.0 ve %40.5 (wt/wt) metanol/su ortamlarında 1.adım için $k_1 = f(\% \text{ Metanol})$ grafiği..... 76
- Şekil 3.14. %0.00, %9.00, %18.0, %30.0 ve %40.5 (wt/wt) metanol/su ortamlarında 2.adım için $k_2 = f(\% \text{ Metanol})$ grafiği..... 77
- Şekil 3.15. 25°C için reaksiyon hız sabitlerinin dielektrik sabitleri ile değişimi..... 78
- Şekil 3.16. Aktivasyon parametrelerinin % Metanol konsantrasyonu ile değişimleri..... 80

SEMBOL LİSTESİ

A	Arrhenius Sabiti
C_x^0	X reaktifinin başlangıç konsantrasyonu
C_x	X reaktifinin konsantrasyonu
D	Dielektrik sabiti
ΔE	İç enerji değişimi
ΔE_c	Potansiyel enerji farkı
E_a	Aktivasyon enerjisi
ΔG^\ddagger	Aktivasyon serbest enerjisi
ΔH^\ddagger	Aktivasyon entalpisi
K_c	Konsantrasyona bağlı denge sabiti
k_1, k_2	Hem 1. ve 2. adımdaki reaksiyon hız sabitleri, hem de farklı iki sıcaklıktaki hız sabitleri
k_B	Boltzmann Sabiti
K	Kap sabiti
l	İletkenin uzunluğu
L	İletkenlik
m	Molekül kütlesi
N	Avagadro sayısı
n_x	Reaksiyon sisteminin cm^3 deki X moleküllerinin sayısı
R	Evrensel gaz sabiti yada direnç
r	Reaksiyon sırasında iki molekülün birbirine yaklaşabileceği en yakın mesafe
S	İletkenin kesiti

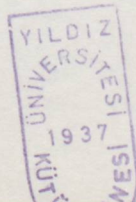
ΔS^\ddagger	Aktivasyon entropisi
t	Zaman
v	Reaksiyon hızı
Z	İyonun yükü
Z	1 cm ³ de 1 saniyede meydana gelen çarpışma sayısı
σ_{AB}	A ve B moleküllerinin ortalama çapı
μ_0	Molekülün vakumdaki sürekli dipol momentı
μ	Molekülün dipol momentı
E	Polar molekülün dipol momentı
α, β, γ	Ürün konsantrasyonları
ρ	Özdirenç
χ	Öziletkenlik
Λ_0	Limit iyonik iletkenlik
Λ	Eşdeğer iletkenlik
η	Vizkozite sabiti
Z'	1 cm ³ de 1 saniyede meydana gelen, sıcaklıktan bağımsız, çarpışma sayısı
α_{Akn}	$v = f(\alpha)$ grafiğine v_0 için çizilen teğetin apsisi kestiği nokta.

1. GİRİŞ

2.1. ESTER VE ESTER HİDROLİZİ

Geriye doğru 1928 yılına kadar yapılan literatür taramasında, esterlerin bazik hidroliz kinetiğine ilişkin olarak, diesterlerle monoesterlerde olduğu kadar araştırmanın yapılmadığı görülmüştür. Diesterlerle ilgili olarak rastlanan ilk çalışma **Frost A.A.** ve **Shwemer W.C.**'in (1) çalışmasıdır. Bu çalışmada; diesterlerin hidroliz kinetiğine ilişkin bağıntılar çıkartılarak, bunlar dietil adipat, ve dietil süksinatın bazik hidrolizine uygulanmıştır. Aynı konuda bir başka çalışmada ise, **Venkatasubramanian N.** ve **Venkoba Rao G.** (2), (1) nolu referanstaki eşitlikleri kullanarak Dimetil sulfoksit, DMSO ortamında dietil süksinat, dietil ftalatın, hız sabitlerini hesaplamışlardır. Bu çalışmaların her ikisinde de titrimetrik yöntem kullanılmıştır. **Jacques Rotger** ve **Michel Derbesy** (3,4) ise $H_3CCOO(CH_2)_nCOOCH_3$ genel formülü ile gösterilen ve $n=2-5$ olan maddelerle çalışmışlardır. 1974 de **Balakrishnan M.**, **Rao Venkoba G.** ve **Venkatasubramanian N.** (5) glikoldiesterler ve dibenzoatların bazik hidrolizini, hacimce %80 DMSO ve ayrıca %80 C_2H_5OH ortamında, $30^{\circ}C$ de incelemişlerdir. Daha sonraki yıllarda diesterlerin hidroliz kinetiği ile ilgili bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Yapılan bu çalışmanın amacı, iki adımda da hidrolizlenebilen ve baz katalizli hidrolizi her iki adımda da 2. mertebe bir reaksiyon kinetiğine sahip ve her iki adımda da asetat ürünü oluşturabilen, etilen glikol diasetat'ın hidrolizine, sıcaklık ve çözücü etkisini kondüktometrik yöntemle araştırmak ve konu ile ilgili türetilen yeni bağıntılar yardımıyla kinetik parametreleri hesaplamaktır.



2. GENEL BÖLÜM

2.1. ESTER VE ESTER HİDROLİZİ

Esterler; organik bir moleküldeki karbon zincirine bir ya da daha fazla sayıda $\text{-}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{-OR}$ gruplarının bağlanmasıyla oluşmuş bileşiklerdir. Esterler uçucu sıvı veya düşük erime noktalı katılar olup, genellikle suda çözünmezler, fakat alkol, eter gibi organik çözücülerde çözünebilirler. Pekçok ester karakteristik meyva kokulu olup meyvalarda doğal olarak oluşurlar.

Esterlerin hidrolizi genellikle asit ya da bazlar tarafından katalizlenme ile gerçekleştirilir. Ester hidrolizi metal iyonları, enzimler veya nükleofiller tarafından da katalizlenebilir. Fenolik esterler benzer şekilde parçalanırlar. Reaksiyon bu bileşikler için genellikle daha hızlıdır. Sterik engelli esterler zorlukla hidrolizlenirler. Gerçi bu, 1 mol su ile 2 mol ter-BuOK 'ün reaksiyonu ile oluşturulan "anhidrit hidroksit" ile, oda sıcaklığında başarılabilmiştir. Sterik engelli esterler ayrıca n-propil lityum ile de parçalanabilir (6).

Ingold, esterlerin hidrolizine ya da esterleşmeye ilişkin olarak sekiz olası mekanizma önermiş ve bu mekanizmaları da üç ayrı grupta toplamıştır (6). Bir hidroliz ya da esterleşme reaksiyonu aynı anda her bir gruptaki iki özelliğinden birini almak durumundadır.

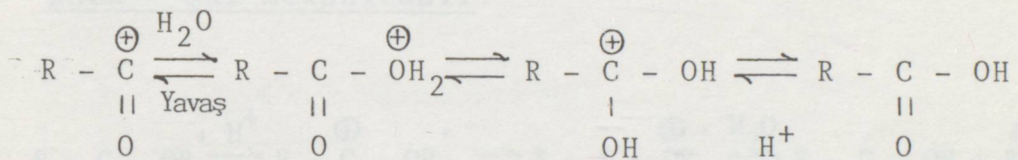
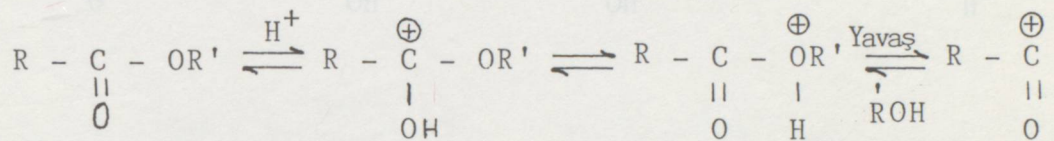
- 1) Asit ya da baz katalizi mekanizmaları.
- 2) Monomoleküler ya da bimoleküler mekanizmaları.
- 3) Açıl parçalanmalı ya da alkil parçalanmalı mekanizmaları.

Ingol'un önerdiği hidroliz ya da esterleşme mekanizmaları:

ASİT KATALİZLİ MEKANİZMALAR

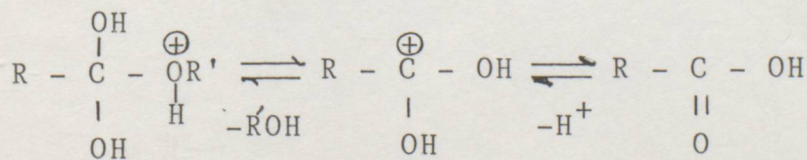
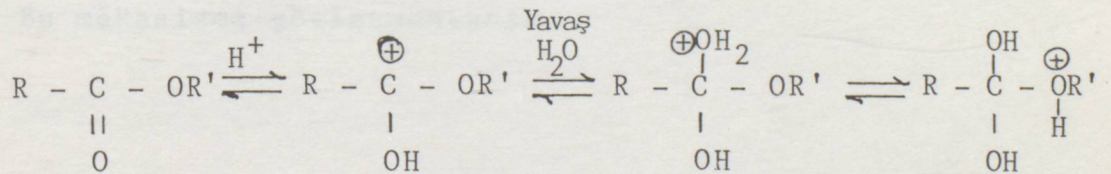
1. Açil Parçalanmalı

AAC1 - SN1 mekanizmalı:



Az rastlanılır bir mekanizma olup çoğu kez güçlü asitler ve sterik engelli R bulunduğunda rastlanır.

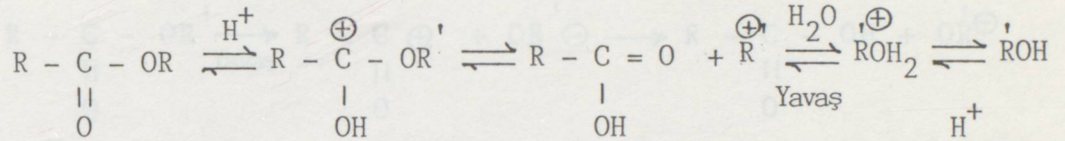
AAC2 - Tetrahedral mekanizmalı:



yaygın olarak görülen bir mekanizmadır.

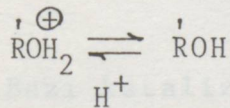
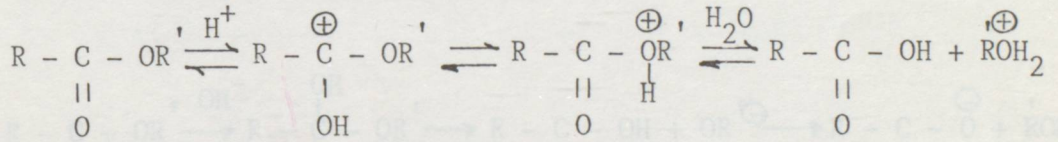
2. Alkil Parçalanmalı

AAL1 - SN1 mekanizmalı:



Yaygın olarak görülen bir mekanizmadır. Fakat kararlı R' veren yapılar için gözlenir.

AAL2 - SN2 mekanizmalı:

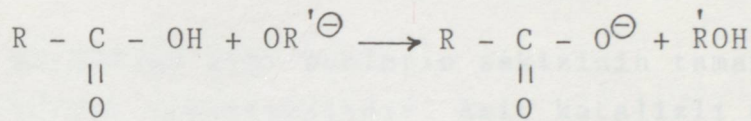
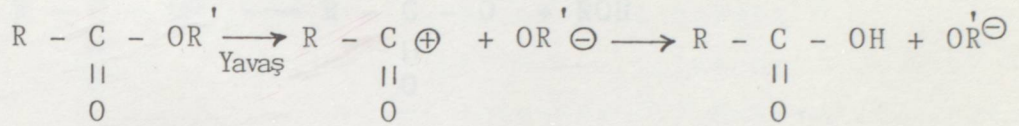


Bu mekanizma gözlenmemiştir.

BAZ KATALİZLİ MEKANİZMALAR

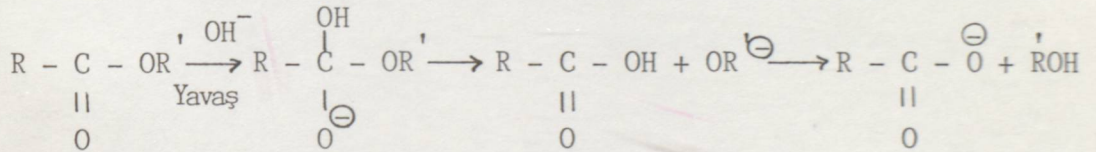
1. Açıl Parçalanmalı

BAC1 - SN1 mekanizmalı:



Bu mekanizma gözlenmemiştir.

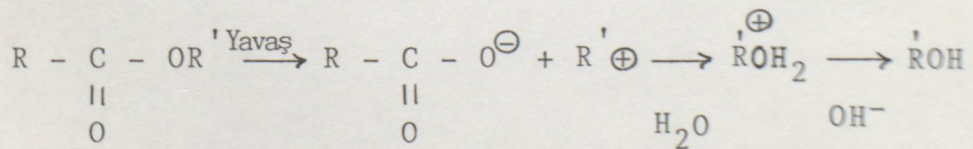
BAC2 - Tetrahedral mekanizmalı



Bazı kataliz için hemen hemen genel bir mekanizmadır.

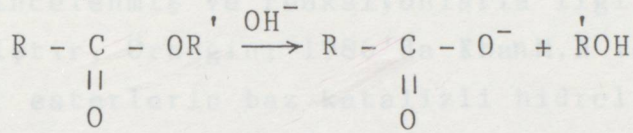
2. Alkil Parçalanmalı

BAL1 - SN1 mekanizmalı



Bu mekanizma yalnızca kararlı karbokatyonlar veren R ve zayıf bazik ve nötral çözeltilerde meydana gelir.

BAL2 - SN2 mekanizmalı



Bu mekanizma çok nadirdir.

Görüldüğü gibi bunların sekizinin tamamı SN1, SN2 ve tetrahedral mekanizmalıdır. Asit katalizli mekanizmalar tersinir oklarla, baz katalizli olanlar tek yönlü oklarla gösterilmiştir. Asit katalizli mekanizmalar aynı zamanda simetriktirler. Bu da, ester oluşum mekanizmalarının, hidrolizle tamamen aynı olması demektir. Baz katalizli reaksiyonlar teorikte tersinir fakat pratikte değildirler (6).

2.2. ESTERLERİN HİDROLİZ HIZLARI VE İZLENMELERİ

Esterlerin bazik ve asidik hidroliz hızları; sıcaklığa, ortamın özelliklerine ve esterlerin yapılarına bağlı olarak değişmektedir. Bu etkiler; pekçok kişi tarafından incelenmiş ve reaksiyonlarla ilgili parametreler belirlenmiştir. Örneğin; 1986'da **Khan M.N ve Yakubu M.**(7) salisilat esterlerin baz katalizli hidrolizine tuz etkileri ve aktivasyon parametrelerini, **Landauer O., Mateescu C., Iulian O.** (8) 1985'de reaksiyon hızı üzerine çözücü etkisini, sumonoetilen glikol çözücü karışımlarında, n-bütil asetat, propionatın bazik hidrolizi için üç farklı sıcaklıkta incelemişlerdir. Nötral ester hidrolizi ise, 1983'de metanol-su sisteminde kondüktometrik olarak **Kenerva L.T.** (9) tarafından incelenmiş ve aktivasyon parametrelerinin sıcaklığa bağımlılığı araştırılmıştır. **Saleh R.M., Sandulescu D.**(10) 1981'de alkil gruplarının hidroliz reaksiyonları üzerine yapı etkilerini araştırmışlardır. Bir başka çalışmada bütil asetatın asidik ve bazik hidroliz hızları **Costeanu G., Landauer O., Mateescu C.**(11) tarafından karşılaştırılmıştır.

Yeterince yavaş ilerleyen bir tepkimenin kinetiğinin incelenebilmesi için pekçok kimyasal ve fiziksel yöntem geliştirilmiştir. Bir tepkimenin kinetiği ile ilgili verilerin elde edilmesi isteniyorsa, tepkimeye uygun yöntemin seçilmesi çok önemlidir. Bir tepkimenin kinetiği ile uğraşırken eğer kimyasal yöntemler kullanılıyorsa, ortamdaki reaktif ya da ürünlerden birinin, kimyasal özelliklerinden hareketle analitik yöntemleri de devreye sokarak, zamanla konsantrasyon değişimleri incelenir. Fiziksel yöntemler kullanıldığında ise, ortamın fiziksel özelliklerindeki değişimlerden (ki bu değişimler sıcaklık ve basınçtan başka reaktif veya ürünlerin intensif özelliklerinden kaynaklanır),

yine analitik yöntemlerin de devreye sokulmasıyla, reaksiyon kinetiğine geçmek mümkün olur. Zamanın fonksiyonu olarak reaktif ya da ürün konsantrasyonlarının tayininde sürekli ya da süreksiz yöntemlerden faydalanılır. Süreksiz yöntemler, reaksiyon karışımından belli zaman aralıklarında örnekler almak ve bunların analizini yaparak konsantrasyonlarının hesaplanması ilkesine dayanır. Burada en önemli nokta; örnek alındıktan sonra analiz yapılınca ya kadar ve analiz sırasında reaksiyonun ilerlemesini önlemektir. Bunun için; örneği aniden soğutmak ya da ısıtmak, örneğe negatif bir katalizör katmak, reaksiyon karışımında pozitif katalizör varsa bunu ortamdaki çıkarmak veya etkisiz hale getirmek, inhibitör yani reaksiyon hızını geriletici madde katmak, reaksiyona giren maddelerden bir ya da bir kaçını ortamdaki çıkartmak v.b. gerekir. Çoğu zaman reaksiyon karışımından örnek almadan, ortamdaki konsantrasyon değişmelerini sürekli olarak fiziksel yöntemlerle izlemek daha uygun olmaktadır (12). Kinetik çalışmaya ait verileri alabilmek için aşağıdaki yöntemler kullanılabilir.

- 1) Titrimetrik yöntem
- 2) Gravimetrik yöntem
- 3) Viskozite
- 4) Kromatografi yöntemi
- 5) Manometrik yöntem
- 6) Dilatometrik yöntem
- 7) Polarimetrik yöntem
- 8) Kondüktometrik yöntem
- 9) Refraktometrik yöntem
- 10) Kalorimetrik yöntem
- 11) Türbidimetrik yöntem
- 12) Spektrofotometrik yöntem
- 13) Termal iletkenlik yöntemi
- 14) Termokimyasal yöntem
- 15) İzotopik yöntem
- 16) Floresans yöntemi

Titrimetrik yöntem, reaksiyon karışımından alınan örneklerin titrasyon yolu ile analiz edilerek konsantrasyonlarının tayin edilmesi ilkesine dayanır. **Gravimetrik yöntem**, reaksiyon sisteminden alınan örneklerde konsantrasyonu tayin edilecek madde uygun bir metodla çökeltilir ve çöken miktar gravimetrik olarak tayin edilir. Polimer kinetiği çalışmalarında ilk kullanılan yöntem budur. **Viskozite yöntemi**, belli zamanlarda alınan örneklerin viskozitelerindeki değişimleri tayin etme ilkesine dayanır. Bu yöntemden özellikle polimerleşme hızlarının izlenmesinde yararlanılmaktadır. **Kromatografi yönteminde** reaksiyon sırasında belli zamanlarda alınan örneklerdeki reaktif ya da ürün konsantrasyonu, kromatografik olarak reaksiyon durdurulduktan sonra belirlenir. **Manometrik yöntem** reaksiyon sistemindeki basınç ya da hacim değişimleri ilkesine dayanır. **Dilatometrik yöntem** kinetik hesaplamalar bakımından monometrik yöntem benzeyen bir yöntemdir. Bu metodun uygulanabilmesi için çözelti içinde reaksiyona giren maddeler ile oluşan ürünler arasındaki yoğunluk farkı nedeniyle reaksiyon sırasında hacim değişiklikleri olur. Bu yöntemde bu hacim değişiklikleri belirlenerek kinetik verilere geçilir. **Polarimetrik yöntemde** ortamda bulunan optikçe aktif bileşik yerine optikçe aktifliği farklı olan yeni bir tür oluştuğunda, zaman ilerledikçe çevirme açısında değişimler olur. Çevirme açısı değişmelerinden hız sabitine geçilebilir. **Kondüktometrik yöntem** ise, zamanla belli bir iletkenliğe sahip türler yerine yeni türlerin oluşmasıyla ortamda meydana gelen iletkenlik değişmelerinden hız sabitlerine geçilir. Bu yöntem ilerde daha ayrıntılı olarak incelenecektir. **Refraktometrik yöntem** ise reaktif ve ürünler arasında çok belirgin kırılma indisleri farkı varsa uygulanabilir. **Spektrofotometrik ve kolorimetrik teknikler** ise, reaksiyona giren maddelerden ya da ürünlerden birinin absorbe ettiği özel dalga boyundaki ışınların örnekten

geçirilerek bunların zamana göre absorpsiyonlarının ölçülmesine dayanır. **Termal iletkenlik yöntemi** özellikle gaz reaksiyonlarına uygulanır ve farklı gazların ısı iletkenliklerinin farklı oluşu ilkesine dayanır. **Termokimyasal** ya da başka deyişle **kalorimetrik** yöntemdeyse ısı veren reaksiyonlarda zamana göre açığa çıkan ısıların ölçülmesinden yararlanarak hız ve hız sabitlerine geçilebilmektedir. **Türbidimetrik yöntemde** reaksiyon sonunda çözeltide bulanıklık oluyor ya da meydana gelen ürünlerden biri kolloidal halde reaksiyon sisteminde dağılarak bulanıklık meydana getirebiliyorsa, böyle reaksiyonlar foto-türbidimetriyle izlenebilir. **İzotopik yöntemde** ise, içinde belli izotoplar bulunan türlerin konsantrasyonlarındaki değişim, izotop konsantrasyonlarındaki değişimlerden giderek belirlenir. Özellikle çok hızlı reaksiyonların incelenmesinde önemli olan relaksasyon tekniği ile buna bağlı olarak NMR ve EPR spektrofotometreleri, sıcaklık ve basınç sıçrama tekniği ve akış durdurma yöntemi gibi başka önemli yöntemler de söz konusudur.

Yukarıda bahsedilen yöntemlerden bazıları ester hidroliz hızlarının izlenmesi için kullanılmıştır. Örneğin ; **Balakrishnan M.ve arkadaşları** (5) 1974'de sulu DMSO ve etanol çözeltilerinde esterlerin sabunlaşma hızlarının belirlenmesi ve geçiş hali ile ilgili parametrelerin bulunması için titrimetrik yöntemi kullanmıştır. **Albano C. ve Wold S.** (13) polarimetrik tekniği kullanarak aktivasyon ısı kapasitelerini belirlemişlerdir. Kondüktometrik yöntemi nötral ester hidrolizinde aktivasyon enerjilerinin belirlenmesi amacıyla 1983'de **Kenerva L.T., Euranto E.K. ve Cleve N.J.** (14) kullanmıştır. **Roy R.S.** (15) 1972'de Spektrofotometrik yöntemi ester hidrolizine ilişkin hız sabitlerinin belirlenmesi için kullanmıştır. **Narberto C.** (16) kalorimetrik tekniği, **Ferroni E. ve Baistrocchi R.** (17) floresans tekniğini 1953'de asetil salisilik asidin hidroliz kinetiğinin incelenmesi için uygulamışlardır.

2.3. ESTERLERİN HİDROLİZ HIZINA ETKİ EDEN FAKTÖRLER

Herhangi bir reaksiyon hızı üzerine etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir.

- Reaksiyona giren maddelerin türü ve ayrılan grup etkisi
- Reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonu
- Sıcaklık
- Katalizör
- Çözücü

2.3.1. Reaksiyona Giren Maddelerin Türü ve Ayrılan Grup Etkisi

Reaksiyona giren maddelerin reaksiyon hızı üzerine etkileri, onların elektronik yapılarına, yapıların olası sterik engellere ve indüktif etkilere bağlanabilir. Yapı etkisine bağlı olarak tersiyer yapıdan primer alkil asetatlara doğru gidildikçe alkali hidroliz hızlarının arttığı gözlenmiştir (18)(Tablo 2.1.)

Tablo 2.1. %70 Dioksan-Su da alkil asetatların alkali hidrolizi (18).

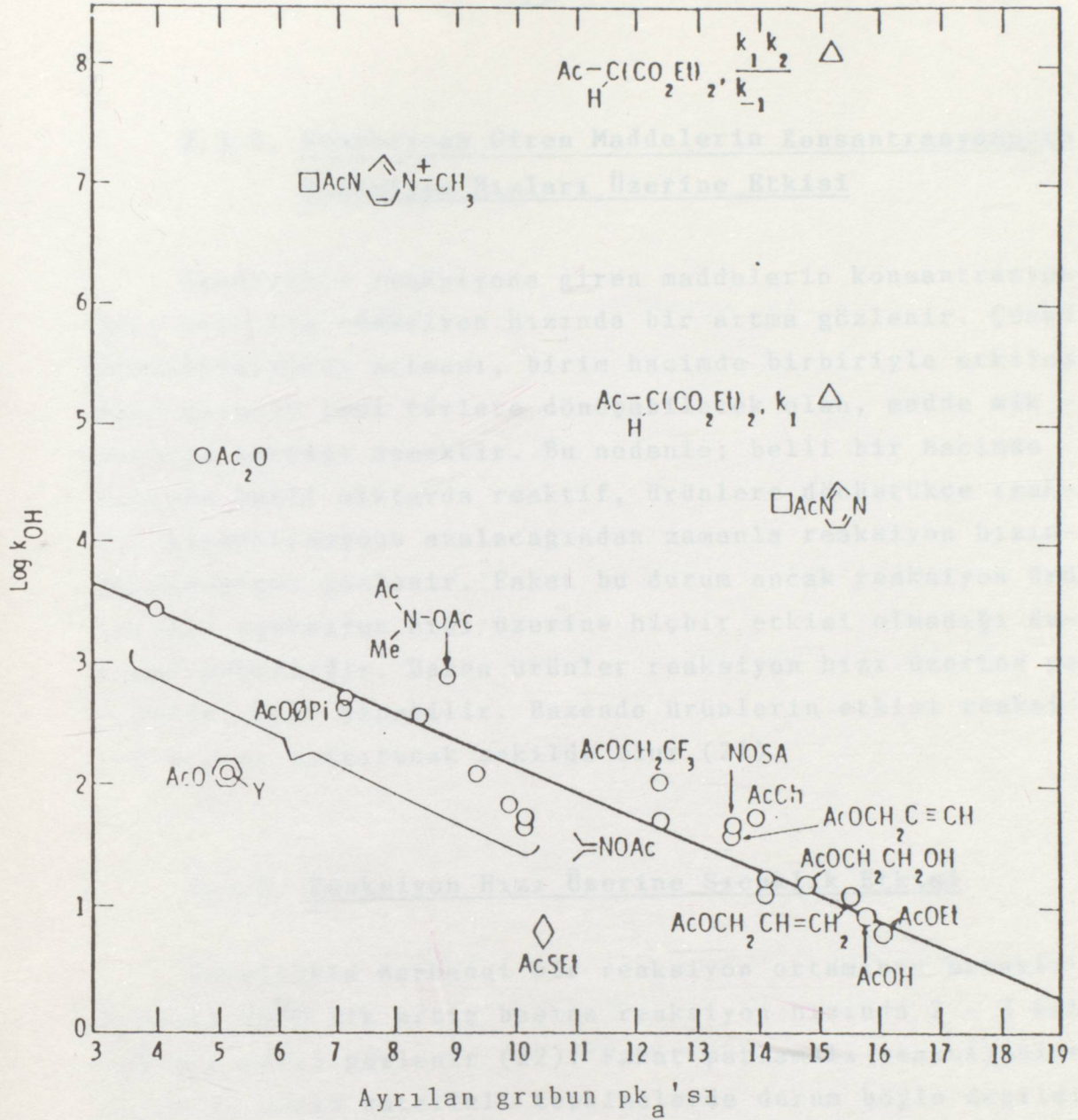
CH ₃ COOR'deki R grupları	Reaksiyon hız sabitleri oranı	
	$\frac{k_{20^{\circ}\text{C}}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)}{k_{20^{\circ}\text{C}}(\text{CH}_3\text{COOR})}$	$\frac{k_{30^{\circ}\text{C}}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5)}{k_{30^{\circ}\text{C}}(\text{CH}_3\text{COOR})}$
CH ₃ -	0.65	-
(CH ₃) ₃ CCH ₂ -	4.10	-
(C ₂ H ₅) ₃ CCH ₂ -	23.00	-
(CH ₂) ₂ CHCH ₂ -	1.10	-
(CH ₂) ₅ CHCH ₂ -	-	-
(CH ₃) ₂ CH-	-	1.00
[(CH ₃) ₂ CH] (CH ₃)CH-	-	2.40
[(CH ₃) ₂ CHCH ₂] ₂ CH-	-	22.00
(CH ₃) ₃ C-	-	15.50

Yapı reaktiflik ilişkisinin incelendiği bir başka çalışmada, iki ortamda esterlerin alkali hidroliz hızlarının, Taft serbest enerji eşitliği ile ilişkisi gösterilmiştir. Bu çalışmadaki bazı sonuçlar aşağıda özetlenmiştir (19).

RCOOC ₂ H ₅ deki R grupları	k x 10 ³ (l.mol ⁻¹ .s ⁻¹) Hız sabitleri	
	%85 C ₂ H ₅ OH/H ₂ O	%85 DMSO / H ₂ O
CH ₃ -	18.7	1360
n- C ₃ H ₇ -	5.3	430
n- C ₅ H ₁₁ -	4.7	280
Siklo-C ₆ H ₁₁ -	1.07	152

Nükleofilik reaksiyonların hızları bazikliğe ve ayrılan grubun tipine çok bağlıdır. Şekil 2.1.de çeşitli asetik türevleri için ayrılan grubun pK_a değerine karşı sudaki hidroksit katalizli reaksiyonların hızları grafiklenmiştir (20).

Şekil 2.1. 20° - 30°C. de suda, ayrılan grubun pK_a değerine karşı hidroksit ile asetat esterlerinin reaksiyonları grafiklenmiştir. Bu grafikte k₁ yak. 10³ dir. Sembolleri: O, oksijen esterleri; □, karbon esterleri; AcOH, asetik asit; NDSA, N,N-diaserilasetamid; Ac PE, asetik (asetil) fosfat; AcG, 1-asetilgliserin; AcPE, asetik penten eritrol (20).



Şekil 2.1. 20° - 30°C de suda, ayrılan grubun pK_a değerine karşı hidroksit ile asetat esterlerinin reaktiflikleri grafiklenmiştir. Hız birimi M⁻¹ dak⁻¹ dir. Semboller: ○, oksijen esterler; ◇, sülfür esterler; □, aminler; △, karbon esterler; AcCh, asetil klorür; NOSA, N,A-diasetilserinamid; Ac Pi, asetil fenilfosfat; AcG, 1-asetilgliserin; AcPE, asetil penta eritiol (20).

2.3.2. Reaksiyona Giren Maddelerin Konsantrasyonunun Reaksiyon Hızları Üzerine Etkisi

Genellikle reaksiyona giren maddelerin konsantrasyonları arttıkça reaksiyon hızında bir artma gözlenir. Çünkü konsantrasyonun artması, birim hacimde birbiriyle etkileşmeye girerek yeni türlere dönüşebilecek olan, madde miktarının artması demektir. Bu nedenle; belli bir hacimde bulunan belli miktarda reaktif, ürünlere dönüştükçe reaktif konsantrasyonu azalacağından zamanla reaksiyon hızında yavaşlama gözlenir. Fakat bu durum ancak reaksiyon ürünlerinin reaksiyon hızı üzerine hiçbir etkisi olmadığı durumda geçerlidir. Bazen ürünler reaksiyon hızı üzerine geriletici etki yapabilir. Bazende ürünlerin etkisi reaksiyon hızını arttıracak şekilde olur (21).

2.3.3. Reaksiyon Hızı Üzerine Sıcaklık Etkisi

Genellikle herhangi bir reaksiyon ortamının sıcaklığındaki 10°C lik artış başına reaksiyon hızında 2 - 3 katlık bir artış gözlenir (22). Fakat patlamalı reaksiyonlarda ya da enzim katalizli tepkimelerde durum böyle değildir. Patlamalı reaksiyonlarda reaksiyon hızı sıcaklıkla yavaş olarak artarken, kritik bir sıcaklıkta aniden fırlar. Enzim katalizli tepkimelerde ise, sıcaklık artışıyla reaksiyon hızı başlangıçta artarken, Örneğin, sıcaklıkla enzim aktivitesinin düşmesi sonucu, bir noktadan sonra azalma gözlenir (23).

Genel bir reaksiyon için aşağıdaki Van't Hoff izokoru (2-1) nu kullanan Arrhenius 1889 da, sıcaklık reaksiyon hızı ilişkisini 2-2 eşitliği ile vermiştir.

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (2-1)$$

Burada K_c ; konsantrasyona bağılı denge sabiti, ΔE ; iç enerji değişimidir.

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2-2)$$

Burada A; Arrhenius sabiti, E_a ; aktivasyon enerjisidir.

(2-2) bağıntısı logaritmik olarak da ifade edilebilir.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2-2a)$$

Lewis, A terimini "Çarpışma teorisi" ile izah etmiştir. Lewis'e göre A ve B molekülleri arasında meydana gelen bir reaksiyon için hız bağıntısı

$$v = z \cdot e^{-E_a/RT} \text{ molekül.ml}^{-1} \text{ sn}^{-1} \quad (2-3)$$

şeklinde yazılmalıdır. Burada , A ve B molekülleri arasında saniyede meydana gelen çarpışma sayısıdır. $e^{-E_a/RT}$ terimi ise Maxwell-Boltzmann Kanunu'na göre, enerjisi E_a ve E_a 'dan büyük olan moleküllerin sayısal kesrini göstermektedir. Kinetik gaz teorisine göre A ve B molekülleri arasında saniyede meydana gelen çarpışma sayısı;

$$\bar{z} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left[8\pi k_B T \left(\frac{m_A + m_B}{m_A - m_B} \right) \right]^{1/2} \text{ molekül ml}^{-1} \text{sn}^{-1} \quad (2-4)$$

şeklinde hesaplanabilir ki, burada σ_{AB} , A ve B moleküllerinin ortalama çapı; m_A ve m_B , A ve B moleküllerinin kütlesi; k_B , 1.3805×10^{-16} erg / °K molekül, Boltzmann sabiti; n_A ve n_B ise reaksiyon sisteminin santimetrekübü içindeki A ve B moleküllerinin sayısıdır. A ve B molekülleri arasında meydana gelen reaksiyonun hızı;

$$v = k n_A n_B \quad (2-5)$$

olarak yazılabileceğinden, reaksiyon hız sabiti k için; aşağıdaki bağıntı yazılabilir.

$$k = \sigma_{AB}^2 \left[8\pi k_B T \left(\frac{m_A + m_B}{m_A \cdot m_B} \right) \right]^{1/2} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2-6)$$

Bu eşitlik daha kısa olarak

$$k = \bar{z} \cdot e^{-E_a/RT} \quad (2-7)$$

ya da

$$k = Z' T^{1/2} e^{-E_a/RT} \quad (2-8)$$

şeklinde yazılabilir. O halde; Z, 1 ml hacim içerisinde 1

molekül A ve 1 molekül B bulunduğunda, birim zamanda A ve molekülleri arasında meydana gelen çarpışma sayısının gösterir. Z' terimi ise Z 'nin sıcaklığa bağlı olmayan kısmını gösterir. (2-8) denkleminin logaritması alınırsa,

$$\log k = \log Z' + 1/2 \log T - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad (2-9)$$

bağıntısı elde edilebilir. $\log k$ ile $1/T$ arasında çizilen grafik tam bir doğru vermiyorsa, $\log (k/T^{1/2})$ ile $1/T$ arasında grafik çizilerek daha düzgün doğrular elde edilebilir. Böylece E_a değerleri daha kesin olarak belirlenebilir (24).

Geçiş hal teorisinden yararlanmak suretiyle, reaksiyon aktivasyon enerjisinden başka, aktivasyon entalpi, entropi ve serbest enerjisi de, Ek 1 de açıklandığı gibi, aşağıdaki bağıntılardan hesaplanabilir.

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\text{Ek 1 - 12})$$

$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \ln Z' - \ln (k_B T^{1/2}/h) - 1 \quad (\text{Ek 1 - 14})$$

Esterlerin hidrolizine ilişkin aktivasyon parametreleri belirlenirken genellikle (2-2a) eşitliğinin iki farklı sıcaklık için değiştirilmiş şekli olan;

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{2.303 RT_1 T_2} \quad (2-10)$$

eşitliği ya da genişletilmiş Arrhenius eşitliği;

$$\ln k = A + B/T + C \ln T + DT + ET^2 + \dots \quad (2-11)$$

kullanılmıştır. Örneğin (2-10) eşitliği, aseton-su karışımlarında metil propionatın alkali hidrolizi için Quinlan J.E. ve Amis E.S. (25) tarafından kullanılırken, genişletilmiş Arrhenius eşitliği, metanol-su çözeltilerinde Kanerva L.T. (26) tarafından kullanılmıştır.

2.3.4. Reaksiyon Hızı Üzerine Çözücü Etkisi

Reaksiyon hızı üzerine çözücü etkisi tepkimeye giren türlerin üzerlerindeki yük veya yük dağılımlarına göre değişir. Bu nedenle; çözücü etkisinin reaksiyon hızı üzerine etkisi araştırılırken; reaksiyon veren türlerin bu özellikler göz önünde bulundurulularak bir sınıflandırma yapmak daha doğrudur.

2.3.4.1. İki Polar Molekül Arasında Meydana Gelen Reaksiyonlarda Çözücü Etkisi

İki farklı çözücüde 1 mol dipol-dipol çiftinin Coulomb Kanunu'na göre etkileşmelerinde, sistemin sahip olduğu potansiyel enerji farkı ΔE_c 'i ;aşağıdaki bağıntı ile verilmiştir.

$$\Delta E_c = \frac{2 \mu_1 \mu_2 N}{r^3} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (2-12)$$

Burada D_1 , D_2 çözücülerin dielektrik sabitleri; N , Avagadro sayısı; μ_1 , μ_2 moleküllerin-dipol momentleri; r ise $r_A + r_B$ olup A ve B dipol moleküllerinin reaksiyon sırasında birbirine yaklaşabileceği en yakın mesafeyi göstermektedir. Dipol-dipol çifti arasında meydana gelen böyle bir reaksiyonun bu iki ayrı çözücüdeki aktiflenme enerjileri E_{D_1} ve E_{D_2} ise; ΔE_c , şöyle yazılabilir.

$$E_c = E_{D_2} - E_{D_1} \quad \text{ya da} \quad E_{D_2} = \Delta E_c + E_{D_1} \quad (2-13)$$

Arrhenius Denklemi'ne göre, dielektrik sabitleri farklı iki ayrı çözücüde hız sabitlerinin logaritmaları,

$$\log k_{D_1} = \log A - \frac{E_{D_1}}{2.303 RT} \quad (2-14)$$

ve

$$\log k_{D_2} = \log A - \frac{E_{D_2}}{2.303 RT} \quad (2-15)$$

bağıntıları ile verilirler. Bu bağıntılar (2-13) eşitliği ile birleştirilirse, iki farklı hız sabiti arasında;

$$\log k_{D_2} = \log k_{D_1} - \frac{\Delta E_c}{2.303 RT} \quad (2-16)$$

bağıntısı yazılabilir. ΔE_c yerine (2-12) eşitliğindeki karşılığı konursa;

$$\log k_{D_1} = \log k_{D_1} - \frac{2 \mu_1 \mu_2 N}{2.303 RT r^3} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (2-17)$$

ifadesi ele geçer.

Reaksiyon hızı üzerine çözücü etkisi incelenirken bir çözücü referans olarak seçilir. Bunun dielektrik sabitinin sonsuz büyüklükte olduğu kabul edilir. Bu durumda, reaksiyona giren iki ayrı dipol molekül, çözücü molekülleri tarafından kuvvetle çekileceğinden birbirleri arasındaki dipol - dipol etkileşmesinin ortadan kalktığı düşünülür. D_2 değerinin sonsuz büyüklükte olduğu farzedilir. Buna göre; $\log k_{D_1} = \log k_{\infty}$ ve $\log k_{D_2} = \log k_D$ olarak alınır;

$$\log k_D = \ln k_{\infty} - \frac{2 \mu_1 \mu_2}{kTDr^3} \quad (2-18)$$

ifadesi elde edilebilir. Bu son ifadeye göre, $\log k_D$ ile $1/D$ arasında çizilen grafikten r parametresi yani reaksiyona giren iki dipol molekülün birbirine ne kadar yaklaşabileceği hesaplanır (27).

2.3.4.2. İyon-Polar Molekül Arasında Meydana Gelen Reaksiyonlarda Çözücü Etkisi

Dielektrik sabitleri farklı iki ortamda 1 mol iyon-dipol arası çekimlere ilişkin kolon enerji farkı "Amis-Jaffé" tarafından aşağıdaki bağıntıyla hesaplanmıştır.

$$\Delta E_c = - \frac{Z \epsilon \mu_o N}{r^2} \left(\frac{1}{D_2} - \frac{1}{D_1} \right) \quad (2-19)$$

Burada; Z, iyonun yükü; ϵ polar molekülün dipol momentini, μ_o , polar molekülün vakumdaki sürekli momentidir. Dipol - dipol molekülleri arasında meydana gelen reaksiyonlar için yapılan işleme benzer şekilde düşünülerek iyon-polar molekül arasındaki reaksiyonlarda çözücü etkisini gösteren Amis-Jaffé Denklemi;

$$\log k_D = \log k_\infty + \frac{Z \epsilon \mu_o}{2.303 kT D r^2} \quad (2-20)$$

olarak bulunur. $\log k_D$ ile $1/D$ arasında çizilen doğrunun eğiminden r parametresi hesaplanabilir. Elde edilen doğrunun eğiminin işaretini iyonun yükü belirler (27).

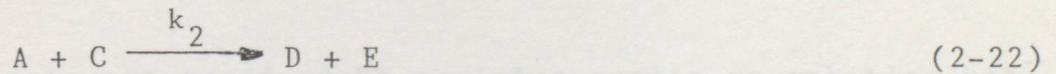
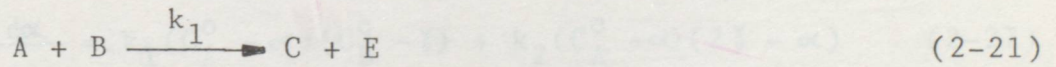
Esterlerin hidrolizine çözücü etkisinin incelenmesine örnek olarak 19, 25, 28, 29 no'lu referanslar verilebilir.

2.4. İKİNCİ MERTEBE İRREVERSİBL YARIŞMALI - ARDIL TEPKİMELERİN REAKSİYON KİNETİĞİ

Eğer A ve B gibi iki madde birbirleriyle reaksiyon girip, başlangıç reaktanlarından biri, örneğin A, ile tepkime veren C gibi bir ürün oluşturuyor ise, bu tür tepkimelere **yarışmalı - ardıl tepkime** adı verilir.

Bu tür bir tepkimede, 1. basamaktaki reaksiyon hızı, A ve B nin , 2. basamaktaki reaksiyon hızı A ile C nin konsantrasyonlarına bağlı ise ve reaksiyonlar tersinmez ise, böyle reaksiyonlara da **2. mertebe irreversibl yarışmalı - ardıl tepkimeler** adı verilir. Bu tip reaksiyonlarda kinetik verilerin elde edilmesi oldukça karmaşıktır.

İki adımda gerçekleşen böyle bir tepkime için, aşağıdaki reaksiyon denklemleri yazılabilir.



Bu tepkimeler için kinetik eşitlikler ise;

$$\frac{dE}{dt} = k_1 C_A C_B + k_2 C_A C_C \quad (2-23)$$

$$\frac{dB}{dt} = - k_1 C_A C_B \quad (2-24)$$

$$\frac{dC}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_A C_C \quad (2-25)$$

şeklinde yazılabilir. Burada C_A ve C_B , A ve B'nin konsantrasyonları, k_1 ve k_2 birinci ve ikinci basamak hız sabitleridir. Eğer reaksiyon sırasında yalnızca A ve/ya E maddesinin zamanla değişim hızı belirlenebiliyorsa (2-23) eşitliği t anı için aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = \frac{dE}{dt} = k_1(C_A^0 - \alpha)(C_B^0 - \gamma) + k_2(C_A^0 - \alpha)(\gamma - \beta) \quad (2-26)$$

Burada $t = 0$ anında A ve B nin konsantrasyonları, C_A^0 ve C_B^0 iken, C, D ve E nin konsantrasyonları sıfırdır. Herhangi bir t anında ise; E'nin konsantrasyonu α , D'nin ki β kadar olup B'nin konsantrasyonu ($C_B^0 - \gamma$) olarak yazılabilir. $\beta = \alpha - \gamma$ olacağından (2-26) eşitliği aşağıdaki şekilde de yazılabilir.

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k_1(C_A^0 - \alpha)(C_B^0 - \gamma) + k_2(C_A^0 - \alpha)(2\gamma - \alpha) \quad (2-27)$$

Denklemin sağ tarafındaki terimler açılır ve sabitler katsayı olacak şekilde tekrar düzenlenirse;

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = C_A^0 C_B^0 k_1 + (2k_2 - k_1)C_A^0 \gamma + (k_1 - 2k_2) \alpha \gamma - (k_1 C_B^0 + k_2 C_A^0) \alpha + \alpha^2 k_2 \quad (2-28)$$

eşitliği elde edilebilir. Başlangıçta ürün konsantrasyonları sıfır olacağından, başlangıçtaki reaksiyon hızı için (2-29) eşitliği yazılabilir.

$$v_o = \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{t=0} = C_A^o C_B^o k_1 \quad (2-29)$$

(2-28) eşitliğinin ürün konsantrasyonuna göre türevi alınırsa, aşağıdaki eşitlik ele geçer.

$$\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{d\alpha} = (2k_2 - k_1) C_A^o \frac{d\gamma}{d\alpha} + (k_1 - 2k_2)\gamma + (k_1 - 2k_2)\alpha \frac{d\gamma}{d\alpha} - k_1 C_B^o - k_2 C_A^o + 2\alpha k_2 \quad (2-30)$$

Başlangıçta $\alpha = 0$ ve $d\gamma = 0$ olacağından (2-30) eşitliği başlangıç anı için aşağıdaki şekle girer.

$$\left[\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{d\alpha} \right]_{\alpha=0} = -k_1 C_B^o - k_2 C_A^o \quad (2-31)$$

Bu durumda k_2 hız sabiti aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir.

$$k_2 = -k_1 \frac{C_B^o}{C_A^o} - \left[\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{C_A^o \cdot d\alpha} \right]_{\alpha=0} \quad (2-32)$$

Ortamdaki reaktiflerden biri bittiğinde, reaksiyon duracağından bu durum için (2-30) eşitliği

$$\left(\frac{d\mathcal{V}}{d\alpha}\right)_{\mathcal{V}=0} = (k_1 - 2k_2)\mathcal{X} - k_1 C_B^0 - k_2 C_A^0 + 2\alpha k_2 \quad (2-33)$$

şekline gelir. Başlangıçta (2-21) ve (2-22) tepkimesi için $C_A^0 = C_B^0$ ise, reaksiyon tamamlandığında $\alpha = C_A^0$ olacaktır.

Bu takdirde

$$\left(\frac{d\mathcal{V}}{d\alpha}\right)_{\mathcal{V}=0} = (k_1 - 2k_2)\mathcal{X} + (k_2 - k_1) C_A^0 \quad (2-34)$$

eşitliği ele geçer. Bu eşitlikten de k_2 hız sabiti elde edilir.

$$k_2 = \left[\left(\frac{d\mathcal{V}}{d\alpha}\right)_{\mathcal{V}=0} + (C_A^0 - \mathcal{X}) k_1 \right] / (C_A^0 - 2\mathcal{X}) \quad (2-35)$$

Çalışmada, k_1 ve k_2 hız sabitleri (2-29), (2-32) ve/ya (2-35) eşitlikleri uygulanmaya çalışılmıştır. Bunun için, önce x ürün konsantrasyonu ile t, zaman arasında, $\alpha = f(t)$ grafiği çizilir. Sonra çeşitli zamanlar için bu eğriye teğetler çizilip, reaksiyon hızları belirlenir. Daha sonra belirlenen reaksiyon hızları ile bu hızlara karşı gelen ürün konsantrasyonu, α , arasında $\mathcal{V} = f(x)$ grafiği çizilir. Bu eğriye başlangıç anı, $\alpha = 0$, için uygun bir teğet çizildiğinde, bu teğetin $\frac{d\alpha}{dt} = \mathcal{V}$ eksenini kestiği

nokta, başlangıçtaki v_0 , reaksiyon hızı olarak alınır. Bu değer kullanılarak (2-29) eşitliğinden k_1 hesaplanır.

$v = f(\alpha)$ grafiğine çizilen teğetin eğiminden de

$[d(\frac{d\alpha}{dt}) / d\alpha]_{\alpha=0}$ değeri belirlenir. Bu değer (2-32) eşit-

liğinde yerine konularak k_2 hız sabitinin büyüklüğü bulunur. k_2 hız sabiti, $v = 0$ için $v = f(x)$ grafiğine çizilen teğet yardımı ile de hesaplanabilir.

$$k_2 = \frac{P}{S} \quad (2-36)$$

$$k_2 = \frac{P}{S} \quad (2-37)$$

2.5. ESTER HİDROLİZ KİNETİĞİNİN İZLENMESİNDE İLET- KENLİK YÖNTEMİ

2.5.1. İletkenlik ve İletkenliğe Etki Eden Faktörler

Ester hidroliz kinetiklerinin incelenmesi açısından 2.2. Bölümde çeşitli yöntemlerden bahsedilmiş ve kullanılan yöntemlere birer örnek verilmiştir. Burada; bu yöntemlerden sadece bu çalışmanın ortaya çıkartılmasında kullanılan "kondüktometrik yöntem" üzerinde durulacaktır.

Herhangi bir iletkenin direnci, bu iletkenin boyu l , kesiti S ve iletkenin doğası ve bulunduğu şartlara bağlı öz iletkenliği ρ 'ya bağlı olarak;

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad (2-36)$$

şeklinde verilebilir. Bu eşitlik Ohm Yasası'nın genel ifadesidir. İçinde iyonların bulunduğu bir çözeltiye frekansı 1000 - 2500 hertz olan bir alternatif akım uygulanırsa, zıt yüklü iyonların elektrotlar civarında birikimi engellenir ve böylece elektrotlarda polarizasyonun önüne geçilmiş olur. Bu şartlarda Ohm Yasası bu çözeltiye uygulanabilir.

Bir iletkenin direnci, iletkenliği L 'nin, öz direnci de öz iletkenliği κ 'in tersine eşittir. Kolaylık sağlaması açısından l/S oranını da K gibi bir sembole gösterirsek, (2-36) eşitliği

$$L = \kappa \frac{l}{K} \quad (2-37)$$

şekline getirilebilir.

Bir çözeltilinin iletkenlik büyüklüğünü belirleyen faktörler;

- 1) Ortamdaki iyonların türü
- 2) Ortamdaki iyon konsantrasyonu
- 3) Ortamın özellikleridir.

2.5.1.1. Ortamdaki İyonların Türü

Bir çözeltideki iletkenlik büyüklüğü; iletkenliğin ortaya çıkmasını sağlayan iyonların yük büyüklükleri ve iyonların hacim büyüklüğüne bağlanmaya çalışılabilir. Küçük iyonların büyük iyonlardan daha hareketli olması dolayısıyla, küçük iyonların büyük iyonlara göre daha fazla iletkenlik doğurmaları beklenir. Oysa anorganik iyonlar için durum tam tersiyken, organik iyonlarda bunun doğru olduğu görülür. Bunun nedeni iyonların çözücü molekülleri tarafından solvatize olmasıdır (30). Bir çözücü içindeki iyonun hareketliliği, iyon etrafında bulunan ve iyonun hareketliliğini relaksasyon ve elektroforetik etkilerle engelleyen iyon atmosferidir. Bir iyonun etrafındaki iyon atmosferi ne kadar büyükse iyonun hareketliliği de o oranda düşüktür. İyon atmosferinin kalınlığı $\frac{1}{X}$ i

$$\frac{1}{X} = \left(\frac{Dk_B T}{C_i z_i^2} \cdot \frac{1000}{4\pi e^2 N} \right)^{1/2} \quad (2-38)$$

bağıntısıyla verilebilir. Burada; $k_B = 1.380257 \times 10^{-16}$ erg/°C, $e = 4.80223 \times 10^{-10}$ e.s.c.g.s dir. D, çözücünün dielektrik sabitidir. (2-38) eşitliğinden de görüldüğü gibi, iyon at-

mosfer kalınlığı, C_i konsantrasyonunun artması ve z_i yükünün büyük olması ile azalır (31). İyonun yükü ne kadar büyükse, o iyonun birlikte taşıdığı elektrik yükü miktarı o oranda fazla olacağından, bu iyonun doğuracağı iletkenlik de o oranda fazla olmalıdır. Bu nedenle iyonların iletkenlikleri verilirken genellikle eşdeğer iletkenlikler olarak verilir. Yukarıda anlatılanları örneklemek üzere Tablo (2-2) de bazı iyonlara ilişkin limit iyonik iletkenlikler verilmiştir.

Tablo 2.2. Suda 25°C da bazı iyonlara ilişkin mho. $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ biriminde limit iyonik iletkenlikler (30)

iyon	Λ_o	iyon	Λ_o	iyon	Λ_o
H^+	349.80	OH^-	197.60	HCOO^-	57.20
Li^+	38.69	OD^-	119.00	CH_3COO^-	38.30
Na^+	50.61	F^-	55.00	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	34.30
K^+	73.52	Cl^-	76.34	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$	30.80
Cs^+	77.00	Br^-	78.30	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}^-$	27.4
$1/2 \text{Be}^{++}$	45.00	I^-	76.80		
$1/2 \text{Mg}^{++}$	53.06	ClO_2^-	52.00		
$1/2 \text{Ca}^{++}$	59.50	ClO_4^-	68.00		

H^+ ve OH^- iyonlarının iletkenliklerinin çarpıcı bir şekilde diğer iyonların iletkenliklerinden fazla olmasının ne-

deni, H^+ ya da OH^- iyonunun çözücüdeki $-H$ ya da $-OH$ grupları ile değişebilirliğine bağlanabilir. Nitekim aseton, nitrobenzen, sıvı amonyak gibi çözücülerde, hidrojen iyonunun iletkenliği diğer iyonlarla yaklaşık aynı büyüklüktedir (30).

2.5.1.2. Ortamdaki İyon Konsantrasyonu

Kohlrausch yaptığı iletkenlik ölçümlerinden hareketle seyreltiklik büyük olduğu zaman kuvvetli elektrolitlerin eşdeğer iletkenliklerinin konsantrasyonun karekökü ile çizgisel olarak değiştiğini ampirik olarak bulmuş, bunu;

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{C} \quad (2-39)$$

ifadesiyle vermiştir. Debye ve Hückel relaksasyon ve elektroforetik etkilere bağlı olarak eşdeğer iletkenliğin azaldığını göstermiş, daha sonra Onsager verilen matematiksel bağıntıları daha da genişleterek, bu iki etkiden başka Brown hareketlerini de göz önünde bulundurarak 1-1 elektrolitleri için

$$\Lambda = \Lambda_0 - \left[\frac{82.4}{(D T)^{1/2} \eta} + \frac{8.20 \times 10^5}{(D T)^{3/2}} \Lambda_0 \right] \sqrt{C} \quad (2-40)$$

ifadesini vermiştir. Burada η çözücünün viskozitesidir, Bu denkleme "Debye - Hückel - Onsager iletkenlik denklemi" denir, (2-40) eşitliği sabit sıcaklık için düzenlenir ve gerekli sabitlerin değerleri yerlerine konursa, Kohlrausch denklemi elde edilebilir,

2.5.1.3. İletkenlik Üzerine Ortam Etkisi

Elektrolitlerin iletkenlikleri sıcaklıkla büyük ölçüde değişir. Bu nedenle; iletkenlik ölçümlerinde sıcaklığın sabit tutulması gerekir. Seyreltik çözeltilerde sıcaklığın 298 °K'den çok farklı olmadığı durumlarda;

$$\Lambda_T = \Lambda_{298} [1 + (T - 298)] \quad (2.41)$$

eşitliği verilebilir.

Çözücünün iletkenlik üzerine etkisi dielektrik sabitinin, vizkozitesinin ve iyonları ve iyonları solvatize etme derecesinin farklı olmasından kaynaklanır. İletkenlik, çözücünün dielektrik sabiti değişmesiyle büyük ölçüde değişir. Çözücünün dielektrik sabiti küçüldükçe, ortamın iletkenliği de azalır. Molar iletkenlik ise çözücünün vizkozitesine bağlıdır. **Walden** limit molar iletkenlik, Λ_0 ile η vizkozite sabiti çarpımını

$$\Lambda_0 \times \eta = \text{Sabit} \quad (2-42)$$

ifadesi ile vermiştir (32).

2.5.2. İletkenlik ile İkinci Mertebe Reaksiyon Kinetiği Arasındaki Bağlılıkların Çıkarılması

Bir çözeltilerin molar iletkenliği Λ , ile konsantrasyon arasında

$$\Lambda = \frac{1000 \chi}{C} \quad (2-43)$$

ilişkisi de söz konusudur. (2-37) eşitliği ile (2-43) eşit-

liđi birleřtirilir ve K' , $1/K$ gibi yeni bir sabite eřitlenirse çözeltilinin iletkenliği için;

$$L = 10^{-3} \cdot K \cdot \Lambda \cdot C \quad (2-44)$$

eşitliği verilebilir.



tepkimesi için, A iyonu B iyonuna dönüştükçe ortamın iletkenliği de değişecektir. Başlangıçta iletkenliğin doğmasını sağlayan A iyonu ve diğer iyonlardır. O halde başlangıçtaki iletkenlik, L_0 ;

$$L_0 = 10^{-3} K \Lambda_A C_A^0 + L_{\text{inert iyonlar}} \quad (2-46)$$

olacaktır. t süresi sonunda ise A iyonunun α kadarlık bir kısmı B iyonuna dönüşeceğinden, bu andaki iletkenlik, L_t ;

$$L_t = 10^{-3} K [\Lambda_A (C_A^0 - \alpha) + \Lambda_B \alpha] + L_{\text{inert iyonlar}} \quad (2-47)$$

olacaktır. Reaksiyon tamamlandığında ise, A iyonunun tamamı B iyonuna dönüşmüş olacağından bu andaki iletkenlik de L_∞

$$L_\infty = 10^{-3} K \Lambda_B C_A + L_{\text{inert iyonlar}} \quad (2-48)$$

olacaktır. İlk andan t süresine ulaşıldığında gözlenecek iletkenlik değişimi ise

$$L_0 - L_t = 10^{-3} K (\Lambda_A - \Lambda_B) \alpha \quad (2-49)$$

olacaktır. Bu da t anındaki ürün konsantrasyonunun iletkenlik değişimine bağlı olarak,

$$\alpha = \frac{L_0 - L_t}{10^{-3} K (\Lambda_A - \Lambda_B)} \quad (2-50)$$

şeklinde yazılabilmesi demektir. t anından reaksiyonun tamamlanmasına kadar ki iletkenlik değişmesi ise;

$$L_t - L_\infty = 10^{-3} K (C_A^0 - \alpha)(\Lambda_A - \Lambda_B) \quad (2-51)$$

olacağından reaktif konsantrasyonundaki azalma da iletkenliklere bağlı olarak,

$$(C_A^0 - \alpha) = \frac{L_t - L_\infty}{10^{-3} K (\Lambda_A - \Lambda_B)} \quad (2-52)$$

şeklinde yazılabilir.

İkinci mertebe bir reaksiyonda reaktif konsantrasyonları eşit alınır ve (2-45) denklemi ile verilen tepkimeye uygun bir olay düşünülürse Ek 2 de açıklandığı gibi bir kinetik eşitlik;

$$\frac{\alpha}{C_A^0 - \alpha} = k_2 C_A^0 t \quad (2-53)$$

yazılabilir. Burada denklemin sol tarafında yer alan konsan-

trasyon terimleri (2-50) ve (2-52) eşitliklerindeki iletkenliğe bağlı terimlerle değiştirilirse (2-53) eşitliği

$$\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty} = k_2 C_A^o t \quad (2-54)$$

şekline gelir. (2-53) ve (2-54) eşitliklerinden görüldüğü gibi, $\alpha / (C_A^o - \alpha) = (L_o - L_t) / (L_t - L_\infty)$ yazılabilir. C reaktifinin katsayısı farklı bile olsa, herhangi bir andaki A reaktif iyonunun ya da diğerlerinin konsantrasyonu,

$$\alpha = \frac{C_A^o \left(\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty} \right)}{\left(\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty} \right) + 1} \quad (2-55)$$

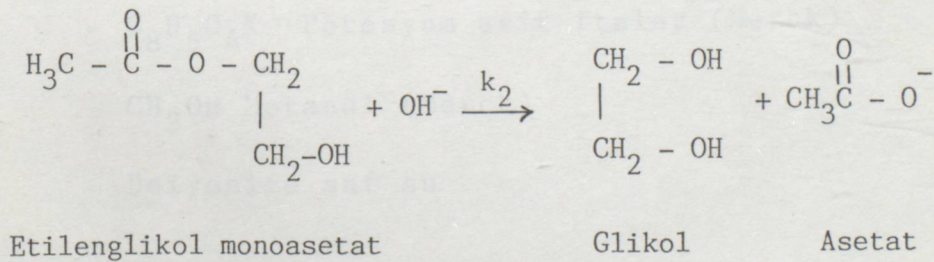
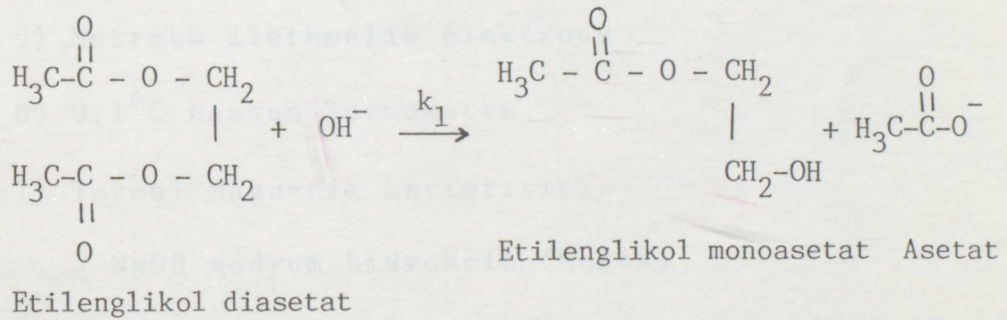
eşitliğinden hareketle belirlenebilir. Pekçok kaynak tarafından bu eşitlikler yardımıyla reaksiyon hızının bulunabileceği belirtilmiştir (33,34).

Yöntemin Avantaj ve Dezavantajları:

Yöntem, (2-23), (2-24) denklemleriyle verilen (2-25) kinetik eşitliği ile tanımlanan bir kimyasal süreç için kullanılabilir. Çünkü bu yöntemle A ve/ya E reaktifinin konsantrasyonu (2-55) eşitliğinden belirlenebilir. Nitekim benzer bir tepkime için Schwamer - Frost (1) un çalışmasında hız sabitleri bulunurken yalnızca tek bir reaktifin konsantrasyon değişimi yetmiştir. Yöntemin fiziksel bir yöntem ve kolay ölçümler alınabilir olması nedeniyle, kinetik çalışmaya ilişkin verilerin elde edilmesi Schwamer - Frost çalış-

masında kullanılan titrimetrik yöntemle göre daha kolaydır. Bu büyük bir avantaj sağlar. Fakat aynı normalitede reaktifler reaksiyona sokulacak olursa, reaksiyonun tamamlanma süresi çok uzayabilir. Bu da, reaksiyonun tamamlandığındaki iletkenliğin bulunmasında, bazı problemler ortaya çıkartabilir. Bu nedenle; reaktiflerden biri reaksiyon ortamına daha az katılarak reaksiyon süresi kısaltılabilir. Fakat bu da Schwemer - Frost çalışmasında kullanılan denklemlerden daha karmaşık denklemlerin ortaya çıkmasına neden olur. Bu nedenle, çalışmada Schwemer - Frost denklemlerine benzer denklemler kullanılamaz.

Etil glikol diasetat, $H_3CCOO(CH_2)_2OOCCH_3$ 'ın bazik hidrolizi, 2-4. Bölümünde verilen denklem ve eşitliklere uygun olup, 2. mertebeden ve 2 basamaklıdır (3,4).

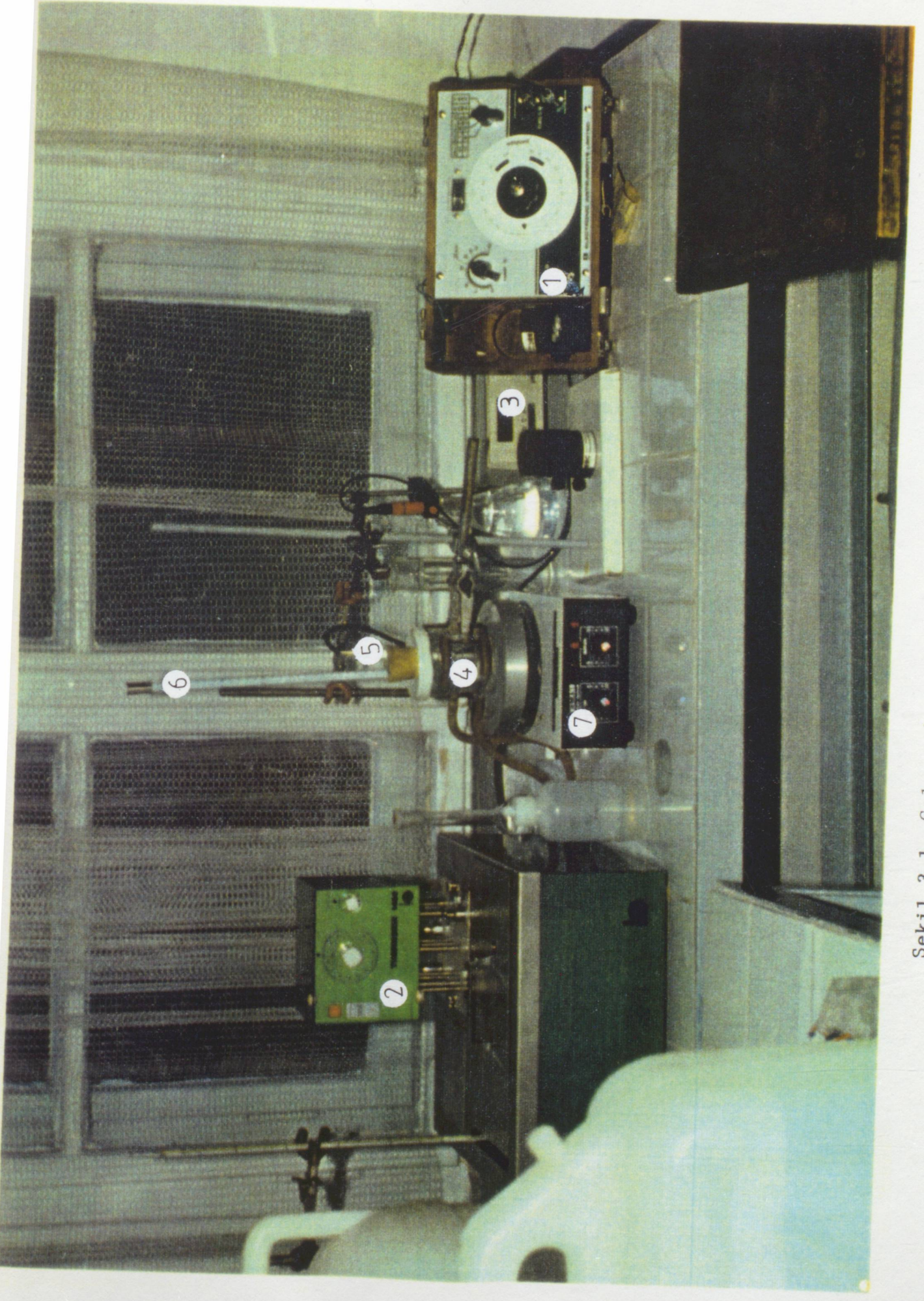


3. DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

3.1. ALET VE KİMYASAL MADDELER

Etilenglikol diasetatın hidrolizine sıcaklık ve ortam etkilerinin incelenmesi için yapılan bu çalışmada aşağıdaki alet ve kimyasal maddeler ile Şekil 3.1. de gösterilen düzenek kullanıldı.

- 1) Kent Electronic Instruments Kondüktometre
- 2) Braun Thermomix 1460 Termostat
- 3) Nel pH 89 pH Metre
- 4) Metrohm (6.1418.220) çift cidarlı kap
- 5) Metrohm iletkenlik elektrodu
- 6) 0.1°C hassas Termometre
- 7) Termal Magnetik karıştırıcı
 - NaOH sodyum hidroksit (Merck)
 - $H_3CCOO(CH_2)_2OOCCH_3$ Etilenglikol diasetat (Merck)
 - $C_8H_5O_4K$ Potasyum asit ftalat (Merck)
 - CH_3OH Metanol (Merck)
 - Deiyonize saf su



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan düzenek

3.2. DENEYSEL YÖNTEM

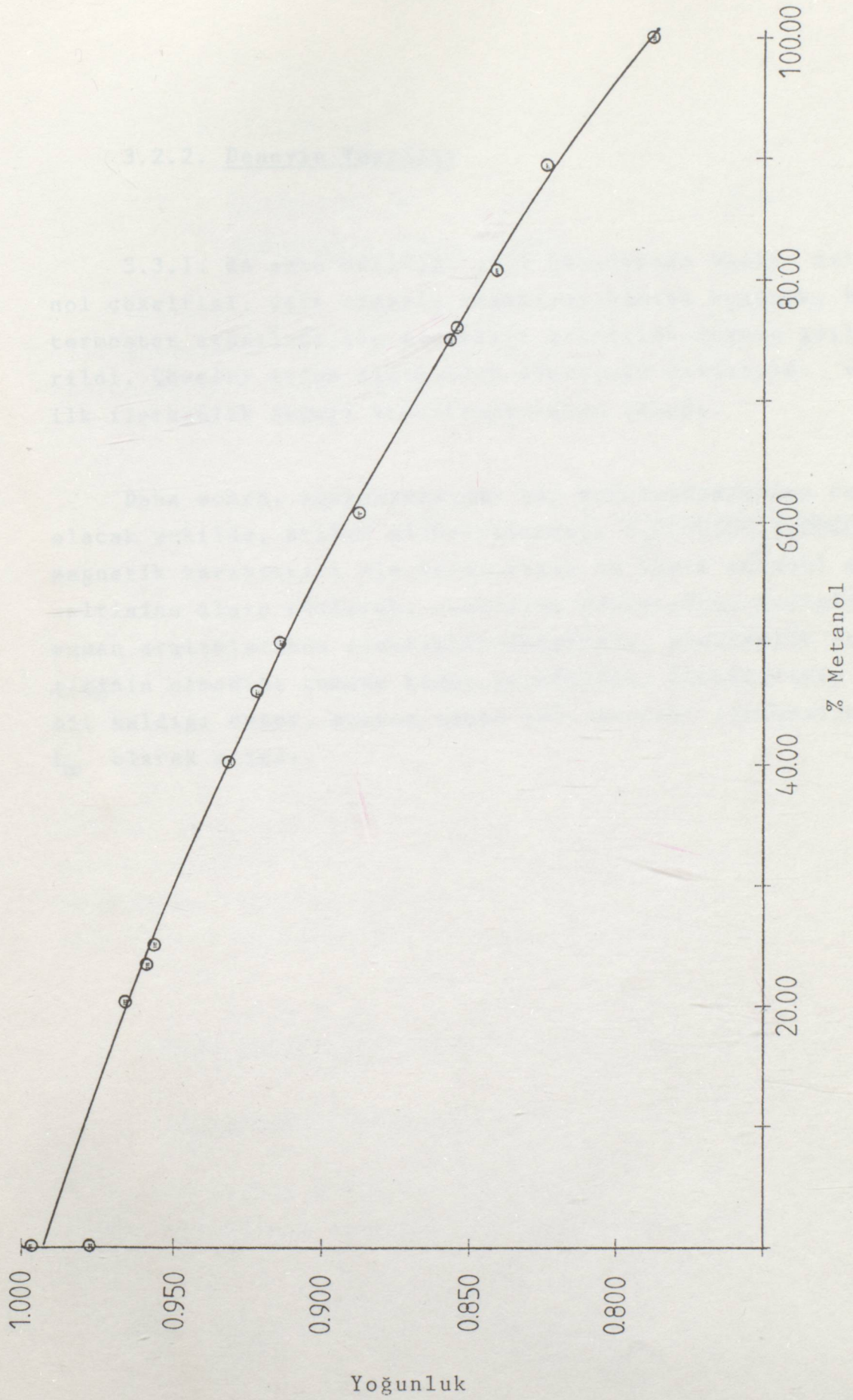
3.2.1. CH₃OH - H₂O Çözücü Ortamları ve NaOH Çözeltilerinin Hazırlanması ve Ayarlanması

Önce yaklaşık istenen konsantrasyonlarda CH₃OH - H₂O çözücü ortamları hazırlandı. Sonra hazırlanan bu çözeltilerin 25°C daki yoğunlukları ölçüldü. Daha sonra bu yoğunluklar, (35) no'lu referanstan alınan değerlerle CH₃OH-H₂O sistemine ait çizilen yoğunluk - konsantrasyon grafiğine konularak, karşılık konsantrasyonlar belirlendi.(Şekil 3.2)

Hazırlanan bu metanol - su çözücü ortamları kullanılarak sodyum hidroksit, NaOH, çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerin gerçek konsantrasyonlarını belirlemek amacı ile de, uygun bir miktar ile hazırlanan, Potasyum asit ftalat, C₈H₅O₄K çözeltileri kullanıldı. Potasyum asit ftalat'ın bazik metanol çözeltileri ile potansiyometrik titrasyonu yapıldı.

Bazik metanol çözeltilerinin bazikliği, deneye ve çalışılan şartlara göre, bu çözeltileri hazırlamakta kullanılan saf metanol çözeltisi ile, 5-10 kez seyreltilerek düşürüldü. Böylece istenilen hacimde bazikliği daha düşük metanol çözeltileri hazırlanmış oldu.

Seyreltmelerde kullanılan balonjoje ve pipetlerin de kullanılmadan önce ayarları yapıldı.



Şekil 3.2. 25°C için % (wt/wt) Metanol / Su - Yoğunluk grafiği

3.3. HESAPLAMALAR

3.2.2. Deneyin Yapılışı

3.3.1. İletkenlik Verilerinden, κ_c , Ürün Konsantrasyonlarına Hesaplanması

3.3.1. de sözü edildiği gibi hazırlanan bazik metanol çözeltisi, çift cidarlı reaksiyon kabına konarak, bir termostat aracılığı ile sıcaklığı istenilen değere getirildi. Çözelti içine iletkenlik elektrodu daldırıldı ve ilk iletkenlik değeri kondüktometreden okundu.

Daha sonra, konsantrasyonu baz konsantrasyonuna eşit olacak şekilde, etilen glikoldiasetat, $H_3CCOO(CH_2)_2OOCCH_3$ magnetik karıştırıcı ile karıştırılan bu bazik metanol çözeltisine ilave edilerek, reaksiyon başlatıldı. Çeşitli zaman aralıklarında iletkenlik değerleri, iletkenlik deşiminin olmadığı zamana kadar kaydedildi. İletkenliğin sabit kaldığı değer, sonsuz zaman geçtiğindeki iletkenlik L_∞ olarak alındı.

3.3.3. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması

1) Aktivasyon Enerjisi, E_a

Bu enerji sabitlik için seçilen bir sabitlerinin (2-9) eşitliğinin eşitlikteki şekline uygulanması ile hesaplanır.

$$\log \frac{\kappa_2}{\kappa_1} = \log \frac{L_2}{L_1} = \frac{E_a}{2.303 RT} \quad (2-9a)$$

3.3. HESAPLAMALAR

3.3.1. İletkenlik Verilerinden, α , Ürün Konsantrasyonlarının Hesaplanması

Başlangıç, L_0 , t anında, L_t , ve sonsuz zamandaki, L_∞ iletkenlikleri okunur. (2-55) eşitliğinden, α , ürün konsantrasyonları hesaplanır.

3.3.2. k_1 ve k_2 Reaksiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması

1) $\alpha = f(t)$ grafiklerinin çizilmesi ve $\alpha = f(t)$ grafiklerine çizilen teğetlerin eğiminden reaksiyon hızları, $\frac{d\alpha}{dt} = \mathcal{V}$, ile bu reaksiyon hızlarına karşılık ürün konsantrasyonlarının saptanması.

2) $\mathcal{V} = f(\alpha)$ grafikleri üzerinde, bu grafiklere $\mathcal{V}=0$ noktası için teğetlerin çizilmesi. Teğetin $\mathcal{V} = \frac{d\alpha}{dt}$ ekseninin kestiği noktadan (2-29) eşitliği yardımıyla k_1 hız sabitinin, teğetin eğiminden de, k_1 hız sabiti ve (2-32) eşitliğinin kullanılması ile, k_2 hız sabitinin hesaplanması.

3.3.3. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması

1) Aktivasyon Enerjisi, E_a :

Dört farklı sıcaklık için saptanan hız sabitlerinin (2-9) eşitliğinin aşağıdaki şekline uygulanması ile hesaplanır.

$$\log \frac{k}{T^{1/2}} = \log Z' - \frac{E_a}{2.303 RT} \quad (2-9a)$$

Bunun için; $\log \frac{k}{T^{1/2}}$ ile $1/T$ değerleri arasında çizilen grafiklerdeki noktalardan geçen en iyi doğrular, lineer regresyon ile saptanarak, eğimlerinden aktivasyon enerjileri, ekstrapole değerlerinden, $\log Z'$ bulunur.

2) Aktivasyon Entalpi, ΔH^\ddagger

E_a , aktivasyon enerjisinin, belli bir sıcaklık için (Ek 1-12) eşitliğinde yerine konulması ile hesaplanır.

3) Aktivasyon Entropisi, ΔS^\ddagger

Bulunan $\log Z'$ değerlerinin (Ek 1-14) eşitliğinde yerine konulması ile aktivasyon entropisi hesaplanır.

4) Aktivasyon Serbest Enerjisi, ΔG^\ddagger

Aktivasyon entalpi ve entropileri kullanılarak (Ek 1-8) eşitliğinden hesaplanır.

ÖRNEK HESAPLAMA

Bu çalışmada, Etilenglikoldiasetat'ın 10° , 15° , 20° , 25°C larda %0.0, %9, %18, %30 ve %40.5 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamlarında, baz ve ester konsantrasyonları eşit alınarak yapılan bazik hidrolizi incelenerek, reaksiyon hız sabitleri ve aktivasyon parametreleri hesaplanmıştır.

Örnek Hesaplama, Etilenglikol diasetat'ın 10° , 15° , 20° ve 25°C larda, %0.0 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamındaki bazik hidrolizi için uygulanmış olup, diğer ortamlardaki sonuçlar da toplu olarak Deneysel Bulgular kısmında yer almıştır.

3.3.1. İletkenlik Verilerinden Ürün Konsantrasyonlarının Hesaplanması

Tablo 3.1. , Tablo 3.2. , Tablo 3.3.ve Tablo 3.4. de Etilenglikoldiasetat'ın %0.0 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ ortamında ve $10 - 25^{\circ}\text{C}$ aralığında, baz ve ester konsantrasyonları eşit alınarak yapılan bazik hidrolizinde, elde edilen iletkenlik değerleri ile asetat konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 3.2. %0.00 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamında 15.0 ± 0.1°C sıcaklığında, C_{OH}^o = C_{Ester}^o = 2.92x10⁻²M konsantrasyonda, etilenglikol diasetatın bazik hidrolizi için kinetik veriler.

t(dak)	0.000	0.750	1.000	1.500	2.000	2.250	2.500	2.750	3.250	3.500	4.000	4.250	4.500
Lx10 ⁻⁴ M	0.720	0.635	0.600	0.550	0.510	0.495	0.475	0.460	0.430	0.420	0.400	0.390	0.382
(L _o -L _t)10 ⁻⁴ M	0.000	0.085	0.120	0.170	0.210	0.225	0.245	0.260	0.290	0.300	0.320	0.330	0.338
(L _t -L _∞)10 ⁻⁴ M	0.477	0.392	0.357	0.307	0.267	0.252	0.232	0.217	0.187	0.177	0.157	0.147	0.139
$\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty}$	0.000	0.217	0.336	0.554	0.787	0.893	1.056	1.198	1.551	1.695	2.038	2.245	2.432
$\alpha \times 10^{-2} (M)$	0.000	0.521	0.734	1.041	1.286	1.378	1.500	1.592	1.775	1.837	1.959	2.020	2.069

t(dak)	5.000	5.500	6.000	6.500	7.000	7.500	8.000	8.500	9.000	10.000	11.000	12.000	13.000
Lx10 ⁻⁴ M	0.365	0.352	0.341	0.333	0.332	0.316	0.309	0.304	0.300	0.290	0.282	0.276	0.270
(L _o -L _t)10 ⁻⁴ M	0.355	0.368	0.379	0.387	0.388	0.404	0.411	0.416	0.420	0.430	0.438	0.444	0.450
(L _t -L _∞)10 ⁻⁴ M	0.122	0.109	0.098	0.090	0.089	0.073	0.066	0.061	0.057	0.047	0.039	0.033	0.027
$\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty}$	2.910	3.376	3.867	4.300	3.360	5.534	6.227	6.820	7.368	9.149	11.231	13.455	16.667
$\alpha \times 10^{-2} (M)$	2.173	2.253	2.320	2.369	2.375	2.473	2.516	2.547	2.571	2.632	2.681	2.718	2.755

t(dak)	14.000	15.000	17.000	19.000	22.000	26.000	32.000	40.000	50.000
Lx10 ⁻⁴ M	0.266	0.264	0.259	0.254	0.248	0.245	0.243	0.243	0.243
(L _o -L _t)10 ⁻⁴ M	0.454	0.456	0.461	0.466	0.472	0.475	0.477	0.477	0.477
(L _t -L _∞)10 ⁻⁴ M	0.023	0.021	0.016	0.011	0.005	0.002	0.000	0.000	0.000
$\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty}$	19.739	21.714	28.813	42.364	94.400	237.5	∞	∞	∞
$\alpha \times 10^{-2} (M)$	2.779	2.791	2.822	2.852	2.889	2.908	2.920	2.920	2.920

Tablo 3.3. %0.00 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamında 20.0 ± 0.1°C sıcaklığında C_{OH}^o = C_{Ester}^o = 2.92x10⁻²M konsantrasyonda, etilenglikol diasetatın bazik hidrolizi için kinetik veriler.

t(dak)	0.000	0.750	1.000	1.500	2.000	2.500	3.000	3.500	4.000	4.500	5.000	5.500	6.000	6.500	7.000
Lx10 ⁻⁴ /MS	0.785	0.689	0.650	0.575	0.510	0.480	0.446	0.425	0.405	0.387	0.370	0.358	0.345	0.335	0.325
(L _o -L _t)10 ⁻⁴ /MS	0.000	0.096	0.135	0.210	0.275	0.305	0.339	0.360	0.380	0.398	0.415	0.427	0.440	0.450	0.460
(L _t -L _∞)10 ⁻⁴ /MS	0.515	0.419	0.380	0.305	0.240	0.210	0.176	0.155	0.135	0.117	0.100	0.088	0.075	0.065	0.055
$\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty}$	0.000	0.0229	0.355	0.688	1.146	1.452	1.926	2.323	2.815	3.402	4.150	4.852	5.867	6.923	8.368
$\alpha \times 10^2$ (M)	0.000	0.544	0.765	0.190	1.559	1.729	1.922	2.041	2.155	2.257	2.353	2.421	2.495	2.552	2.608

t(dak)	7.500	8.000	8.500	9.000	11.000	12.000	13.000	14.000	16.000	20.000	25.000	40.000	50.000
Lx10 ⁻⁴ /MS	0.320	0.314	0.310	0.305	0.292	0.289	0.285	0.281	0.280	0.275	0.273	0.270	0.270
(L _o -L _t)10 ⁻⁴ /MS	0.465	0.471	0.475	0.480	0.493	0.496	0.500	0.504	0.505	0.510	0.512	0.515	0.515
(L _t -L _∞)10 ⁻⁴ /MS	0.050	0.044	0.040	0.035	0.022	0.019	0.015	0.011	0.010	0.005	0.003	0.000	0.000
$\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty}$	9.300	10.704	11.875	13.714	22.409	26.105	33.333	45.818	50.500	102.000	102.000	170.667	∞
$\alpha \times 10^2$ (M)	2.636	2.670	2.693	2.722	2.795	2.812	2.835	2.858	2.863	2.892	2.903	2.92	2.92

Tablo 3.4. %0.00 CH₃OH/H₂O ortamında 25.0 ± 0.1°C sıcaklığında C_{OH}^o = C_{Ester}^o = 1.46x10⁻² M konsantrasyonda etilenglikol diasetatın bazik hidrolizi için kinetik veriler.

t(dak)	0.000	0.500	1.000	1.500	2.000	2.500	3.000	3.500	4.000	4.500	5.000	6.000
Lx10 ⁻³ /M	4.33	4.01	3.60	3.28	3.04	2.81	2.65	2.50	2.400	2.31	2.23	2.12
(L _o -L _t)10 ⁻³ /M	0.00	0.32	0.73	1.05	1.29	1.52	1.68	1.83	1.93	2.02	2.10	2.21
(L _t -L _∞)10 ⁻³ /M	2.68	2.36	1.95	1.63	1.39	1.16	1.00	0.85	0.75	0.66	0.58	0.47
$\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty}$	0.00	0.136	0.374	0.644	0.928	1.310	1.680	2.153	2.573	3.061	3.621	4.702
α x 10 ² (M)	0.00	0.175	0.397	0.572	0.703	0.828	0.915	0.997	1.051	1.101	1.144	1.204
t(dak)	6.500	7.000	7.500	8.000	9.000	10.000	11.000	12.000	13.000	14.500	16.000	18.000
Lx10 ⁻³ /M	2.07	2.03	1.98	1.94	1.88	1.85	1.79	1.77	1.76	1.76	1.74	1.72
(L _o -L _t)10 ⁻³ /M	2.26	2.30	2.35	2.39	2.45	2.48	2.50	2.54	2.56	2.57	2.59	2.61
(L _t -L _∞)10 ⁻³ S	0.42	0.38	0.33	0.29	0.23	0.20	0.18	0.14	0.12	0.11	0.09	0.07
$\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty}$	5.381	6.053	7.121	8.241	10.652	12.400	13.889	18.143	21.333	23.364	28.778	37.286
α x 10 ²	1.231	1.253	1.280	1.302	1.335	1.351	1.362	1.384	1.395	1.400	1.411	1.422
t(dak)	20.000	23.000	28.000	33.000	40.000	76.000	93.000					
Lx10 ⁻³ /M	1.710	1.700	1.680	1.670	1.660	1.650	1.650	1.650				
(L _o -L _t)10 ⁻³ /M	2.62	2.63	2.65	2.66	2.67	2.68	2.68	2.68				
(L _t -L _∞)10 ⁻³ /M	0.06	0.05	0.03	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00				
$\frac{L_o - L_t}{L_t - L_\infty}$	43.667	52.600	88.333	133.000	267.000	∞	∞	∞				
α x 10 ²	1.427	1.433	1.444	1.449	1.455	1.460	1.460	1.460				

3.3.2. k_1 ve k_2 Reaksiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması

1) $\alpha = f(t)$ Grafiklerinin Çizilmesi ve Reaksiyon Hızlarına Karşılık Ürün Konsantrasyonlarının Saptanması

Etilenglikol diasetat'ın 10-25°C aralığındaki bazik hidrolizinde, k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması için, Tablo 3.1., Tablo 3.2., Tablo 3.3. ve Tablo 3.4. deki değerlerle $\alpha = f(t)$ grafikleri çizilmiştir. Ürün konsantrasyonu ile zaman arasındaki bu grafikler, Şekil 3.3., Şekil 3.4., Şekil 3.5., ve Şekil 3.6. da verilmiştir. Reaksiyon hızları ile ürün konsantrasyon değerleri, Tablo 3.5., Tablo 3.6., Tablo 3.7. ve Tablo 3.8. de verilirken, bu değerlerle çizilen Reaksiyon Hızı - Ürün Konsantrasyon, $\nu = f(\alpha)$, grafikleri Şekil 3.7., Şekil 3.8., Şekil 3.9. ve Şekil 3.10. da yer almıştır.

2) $\nu = f(\alpha)$ grafikleri üzerinde, bu grafiklere $\nu = 0$ noktası için çizilen teğetlerin $\nu = \frac{d\alpha}{dt}$ eksenini kestiği noktadan saptanan ν_0 değerleri, yani $\alpha = 0$ için ν nin aldığı değer ve başlangıç ester konsantrasyonları, (2-29) eşitliğinin aşağıdaki şeklinde yerine konularak, k_1 hız sabitleri hesaplanmıştır.

$$k_1 = \frac{\nu_0}{C_A^0} \quad (2-29a)$$

k_2 nin hesaplanması için; Ester ve baz konsantrasyonları birbirine eşit alındığından (2-32) eşitliği

$$k_2 = -k_1 - \left. \frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{C_A^0 \cdot d\alpha} \right|_{\alpha=0}$$

ya da

$\mathcal{V} = f(\infty)$ grafikleri üzerine, \mathcal{V}_0 için, çizilen teğetin apsisi kestiği nokta, ∞_{Akn} , kullanılarak aşağıdaki bağıntı çıkarılmış ve uygulanmıştır.

$$k_2 = k_1 \cdot \left(\frac{C_A^0 - \infty_{Akn}}{\infty_{Akn}} \right) \quad (2-32a)$$

Örneğin; Etilenglikol diasetat'ın 0.00 (wt/wt) CH_3OH / H_2O ortamı için 10 ± 0.1 °C daki bazik hidrolizinde k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması:

$\mathcal{V} = f(\infty)$ grafiğinden $\mathcal{V}_0 = 5.882 \times 10^{-3}$ M/dak bulunmuştur.

$C_{OH^-}^0 = C_{Ester}^0 = 2.90 \times 10^{-2}$ M olduğundan

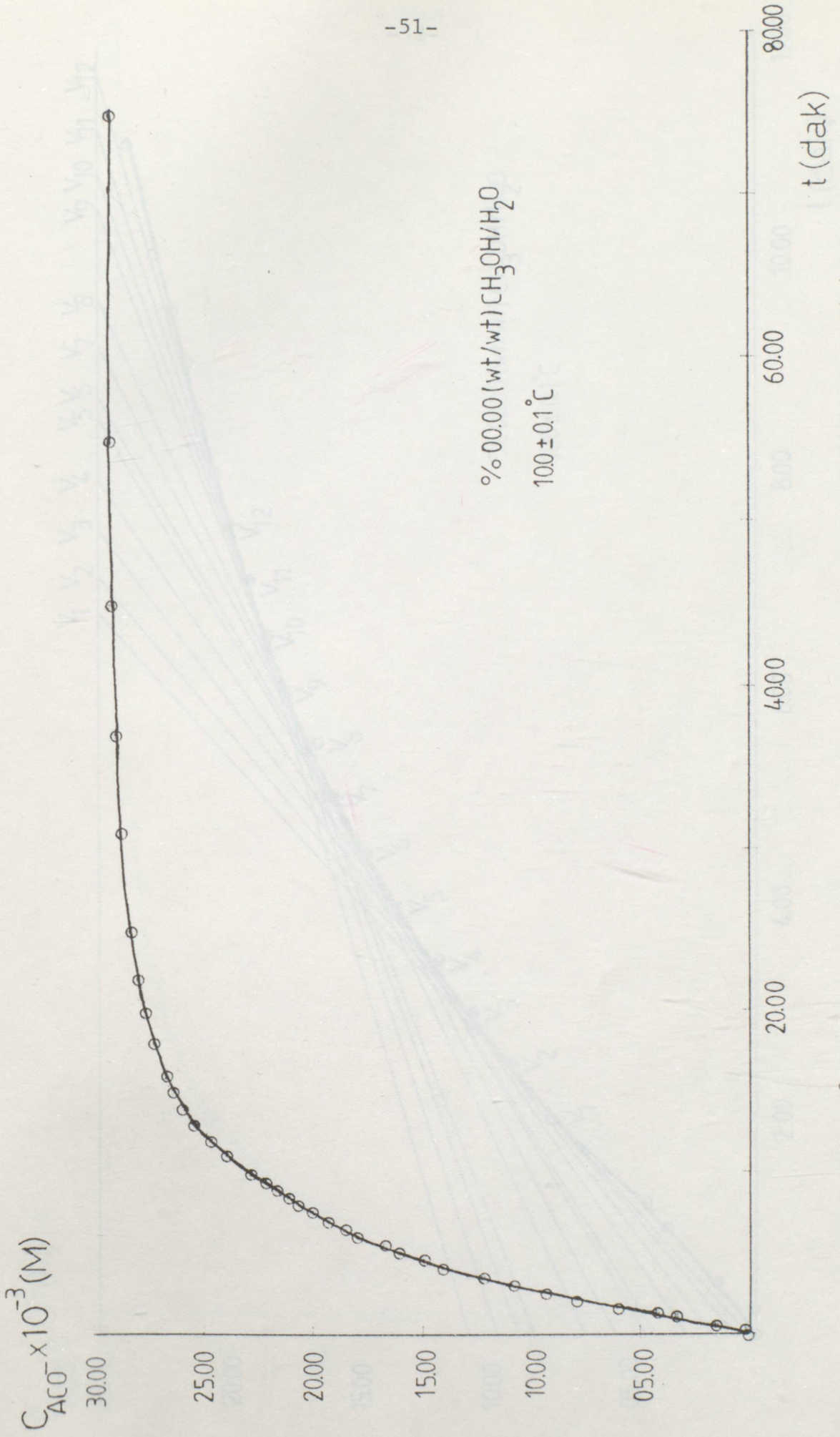
$$\infty_{Akn} = 1.896 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$k_1 = \frac{\mathcal{V}_0}{C_A^0} = k_1 = \frac{5.882 \times 10^{-3}}{(2.90 \times 10^{-2})^2} = \underline{6.994} \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{dak}^{-1}$$

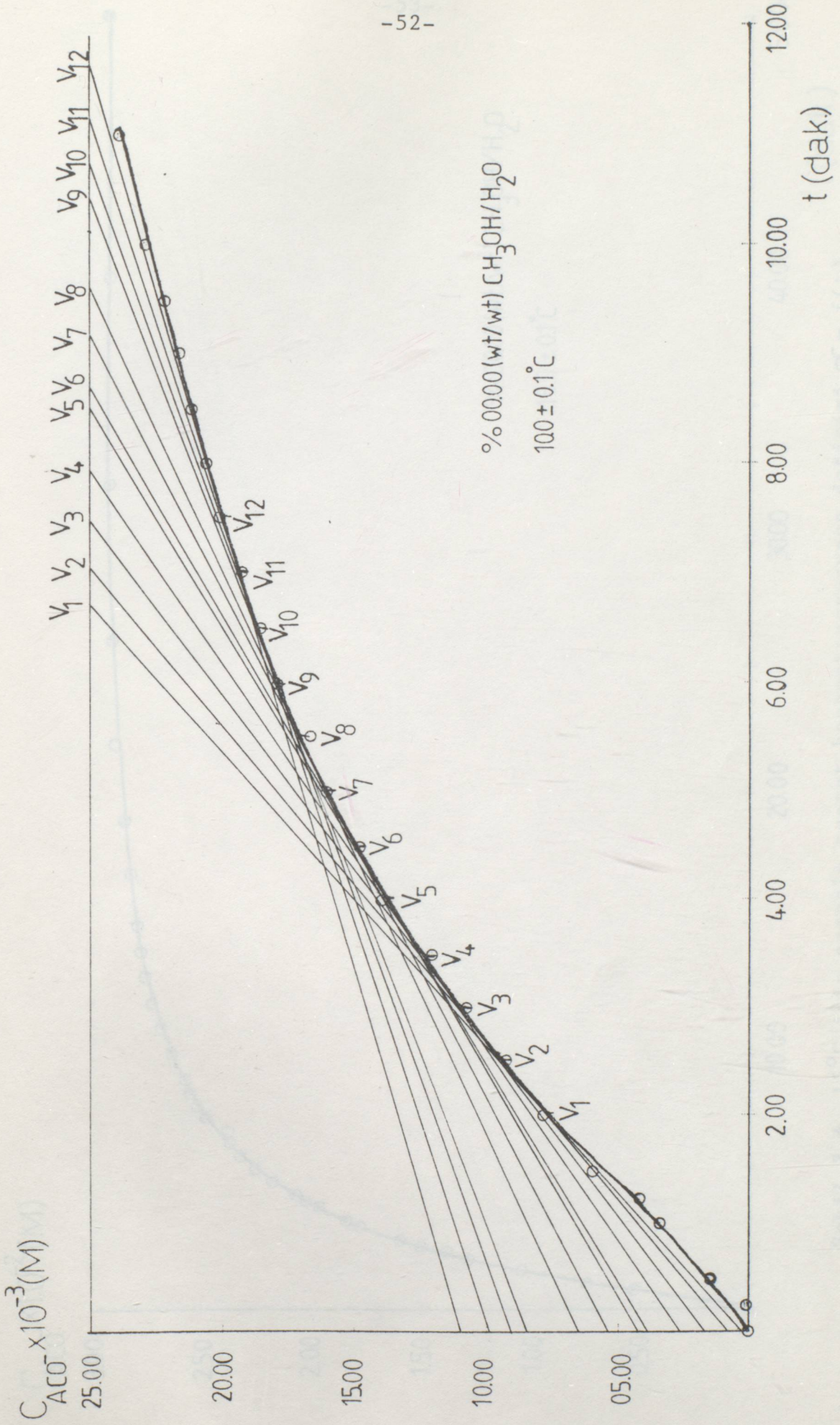
$$k_2 = k_1 \left(\frac{C_A^0 - \infty_{Akn}}{\infty_{Akn}} \right) = k_2 = 6.994 \left(\frac{2.90 \times 10^{-2} - 1.896 \times 10^{-2}}{1.896 \times 10^{-2}} \right)$$

$$k_2 = \underline{3.703} \text{ l.mol}^{-1} \text{ dak}^{-1}$$

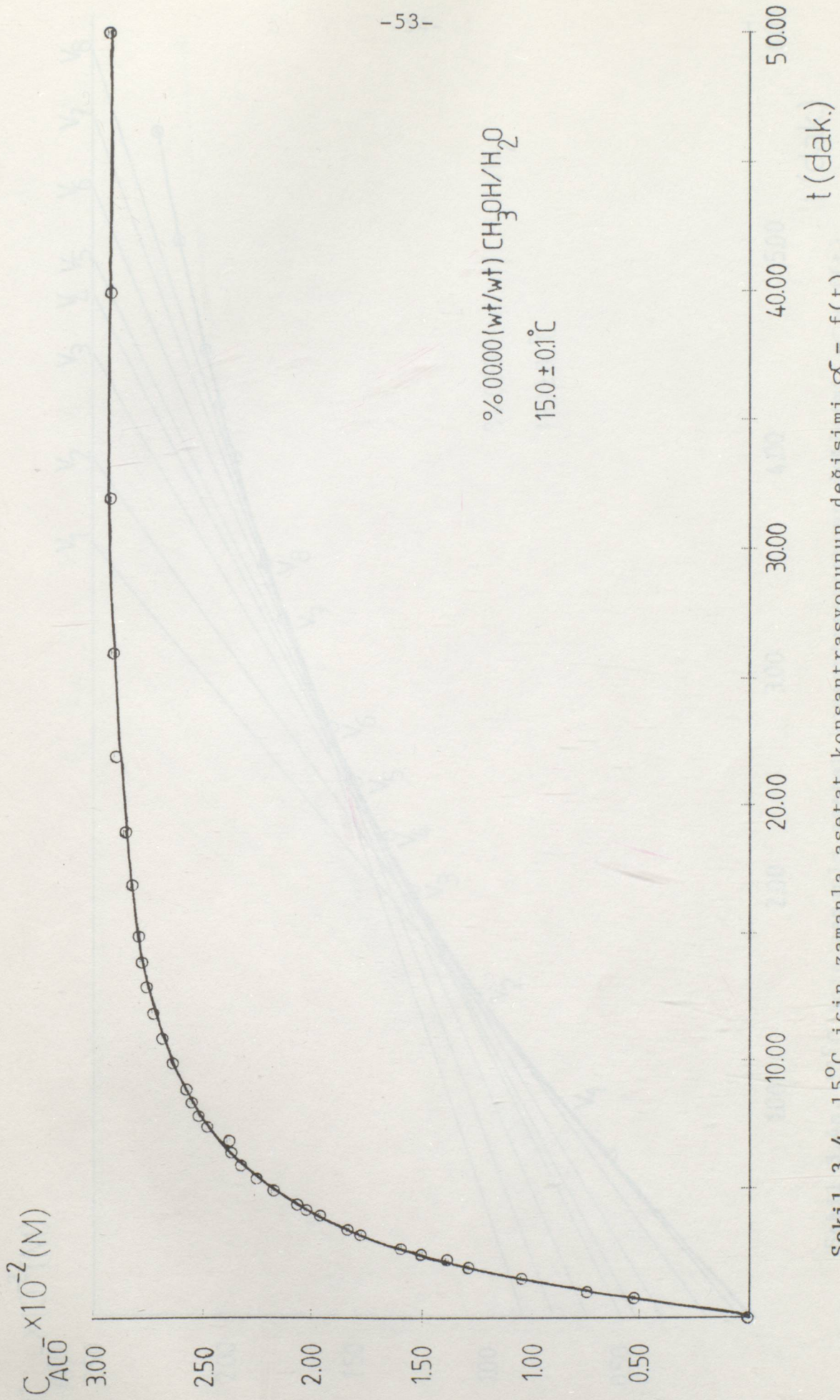
Etilenglikol diasetat'ın 0.00 (wt/wt) CH_3OH / H_2O ortamı için $10-25$ °C aralığındaki bazik hidrolizinde $\mathcal{V} = f(\infty)$ grafikleri üzerinden saptanan \mathcal{V}_0 ve ∞_{Akn} değerleri, başlangıç ester konsantrasyonları $C_{OH^-}^0$, C_{Ester}^0 ve hesaplanan k_1 ve k_2 hız sabitleri Tablo 3.9. da verilmiştir.



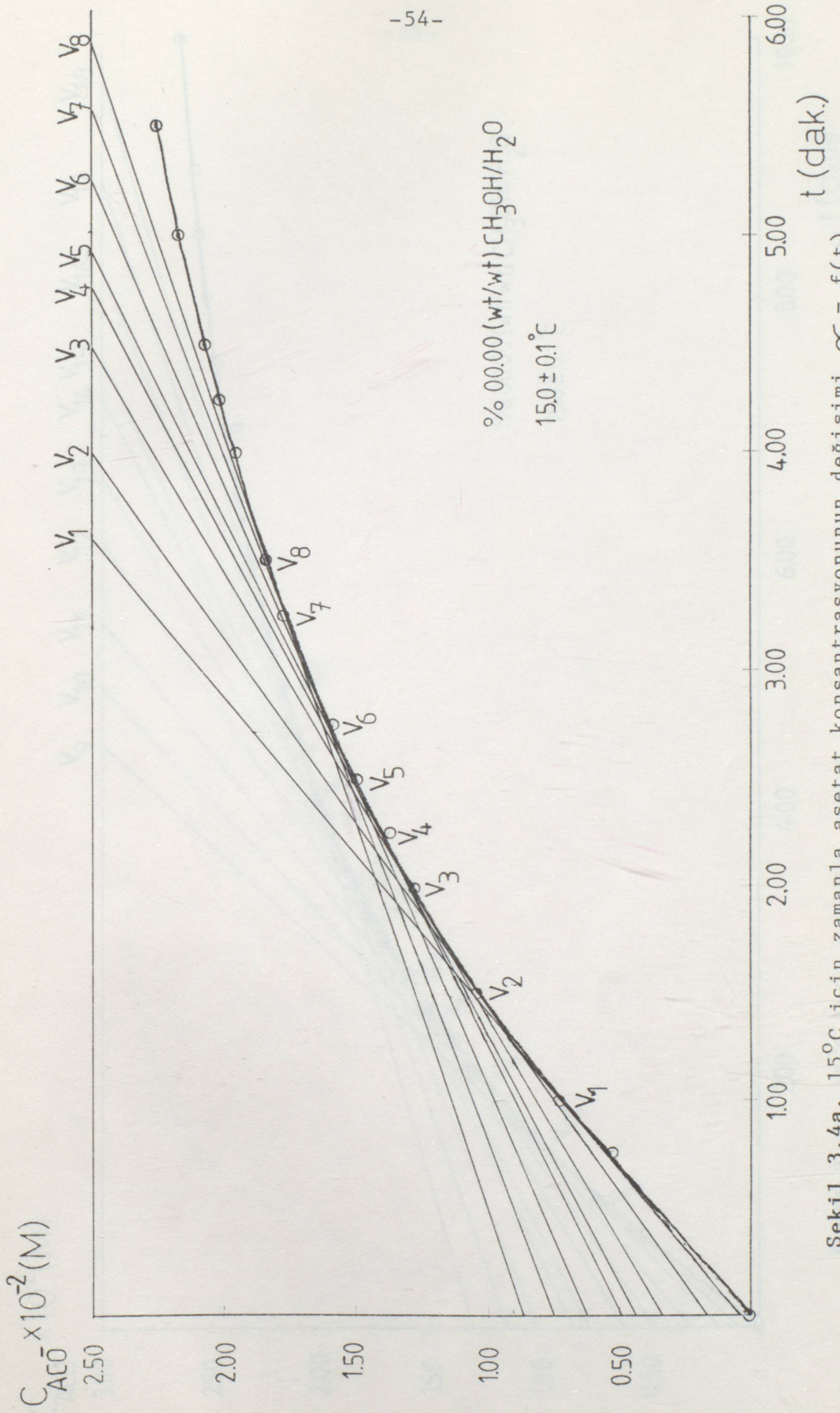
Şekil 3.3. $10^\circ C$ için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$



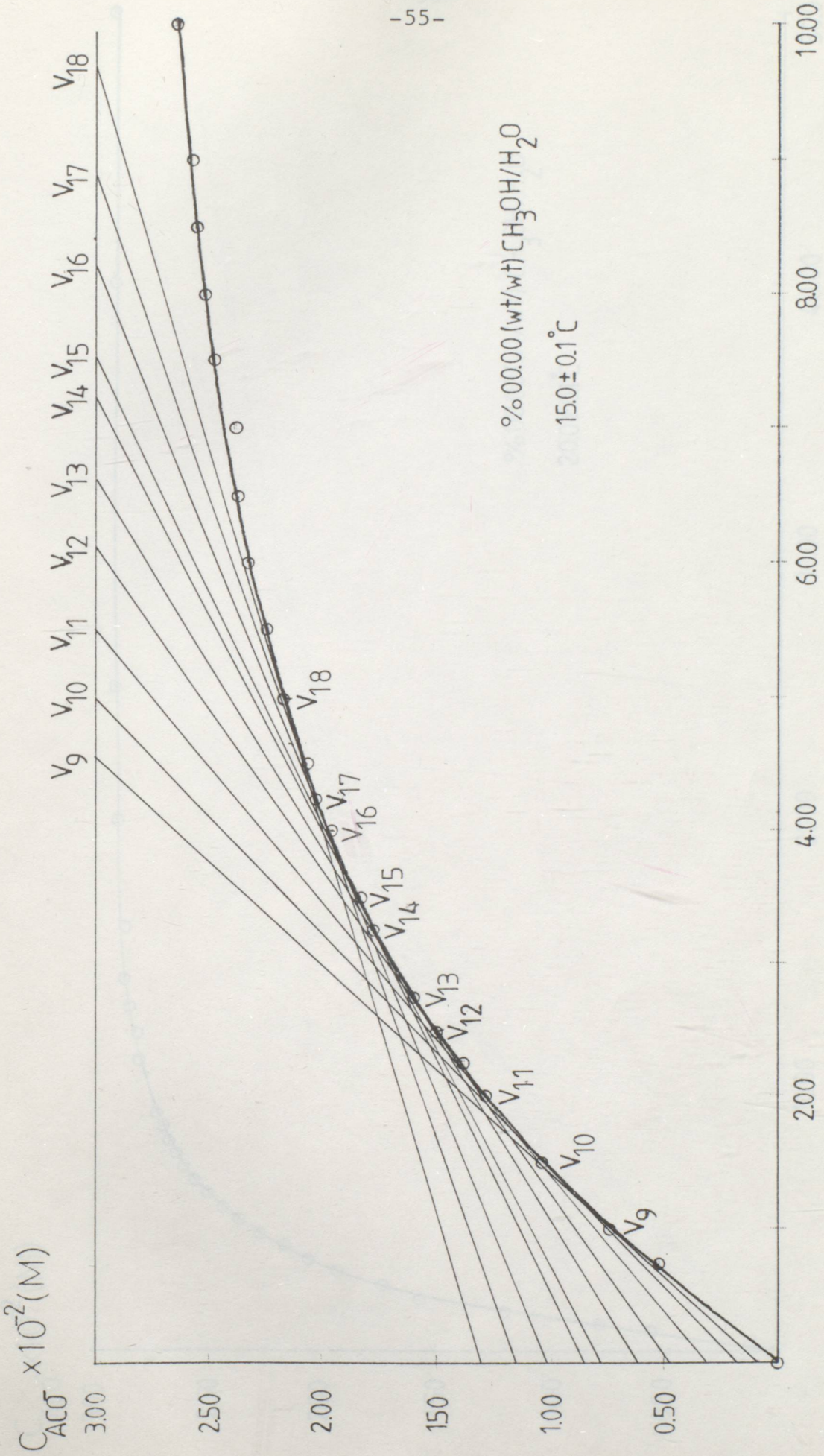
Şekil 3.3a. $10^\circ C$ için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$



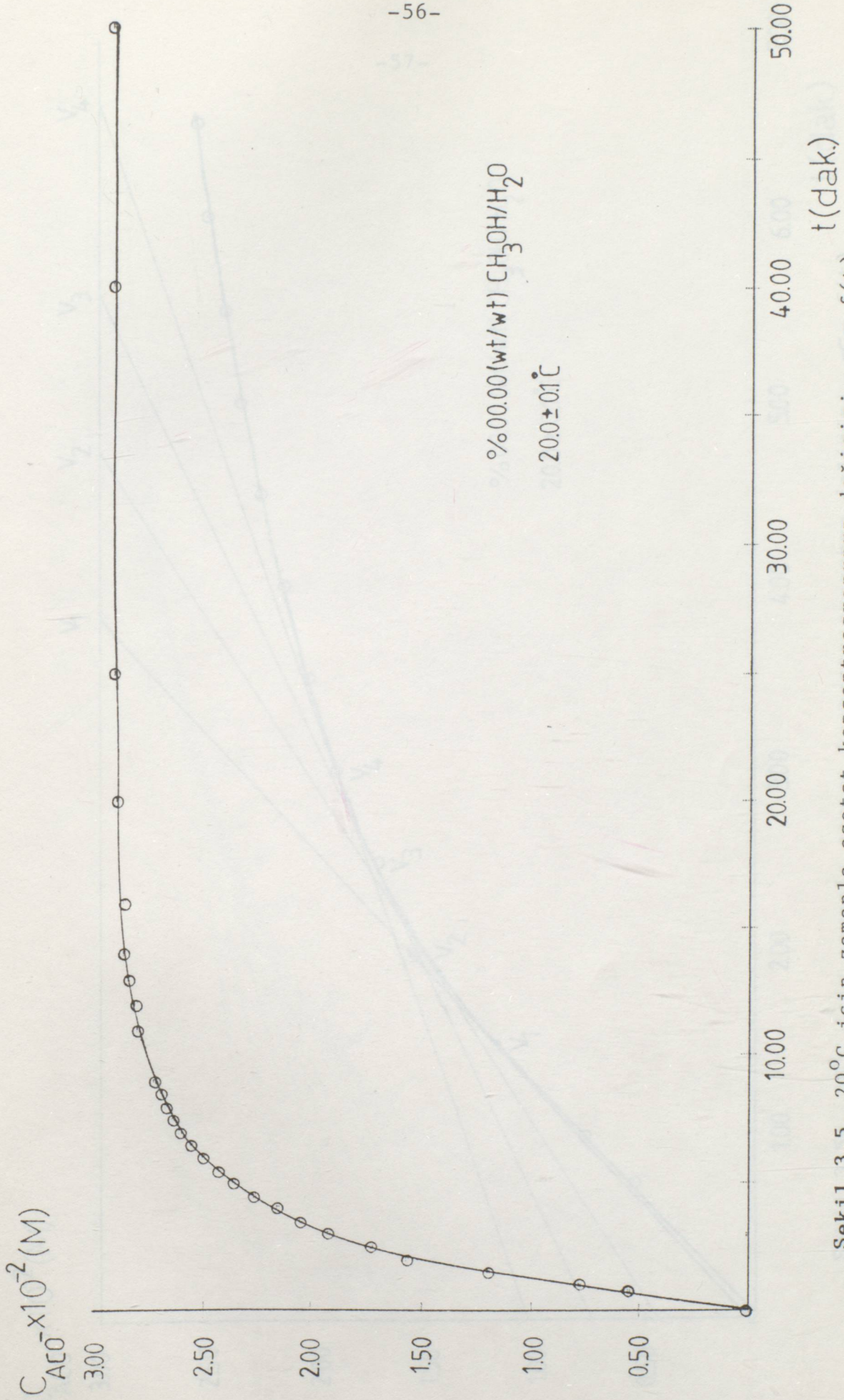
Şekil 3.4. 15°C için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$



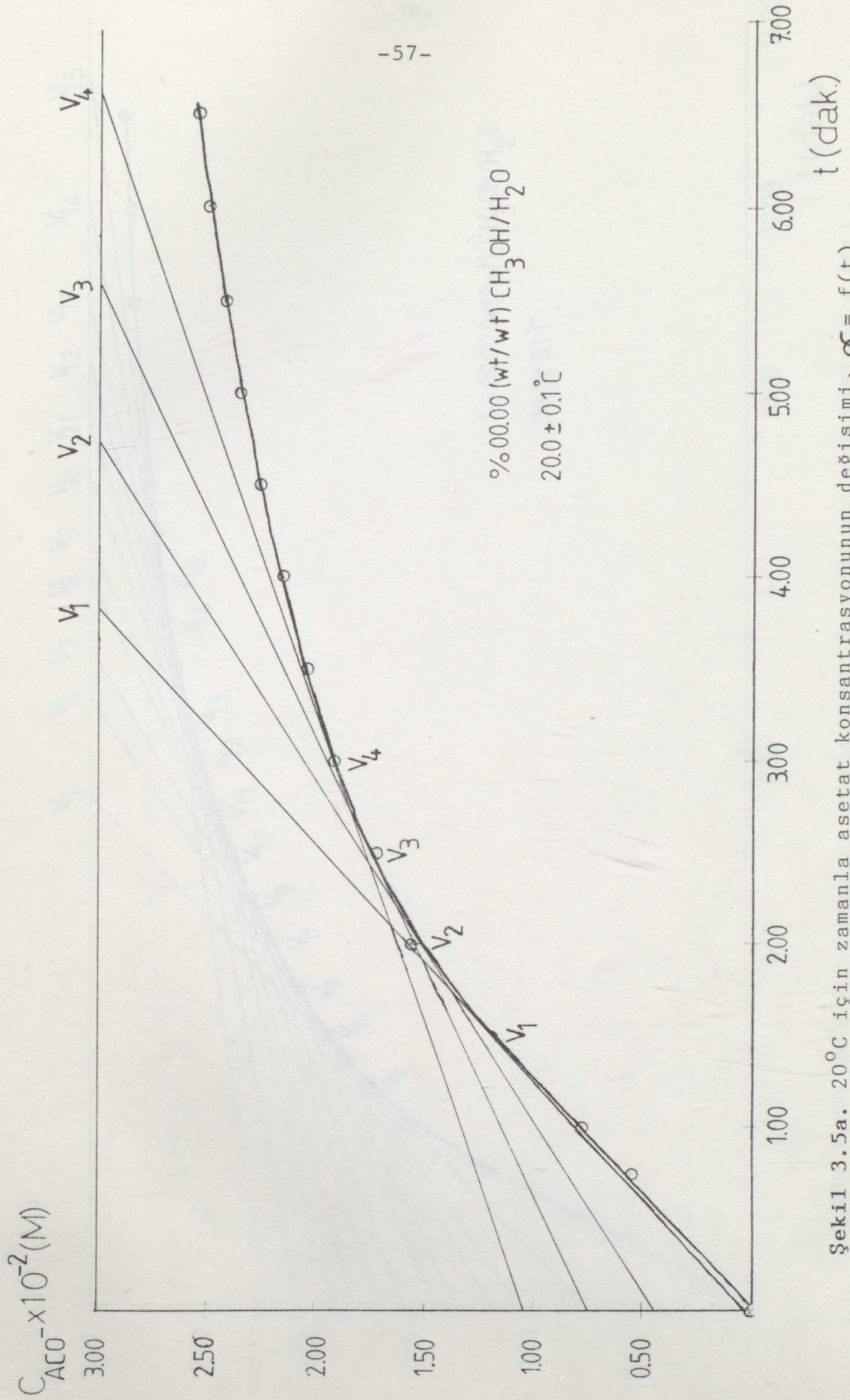
Şekil 3.4a. $15^\circ C$ için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$



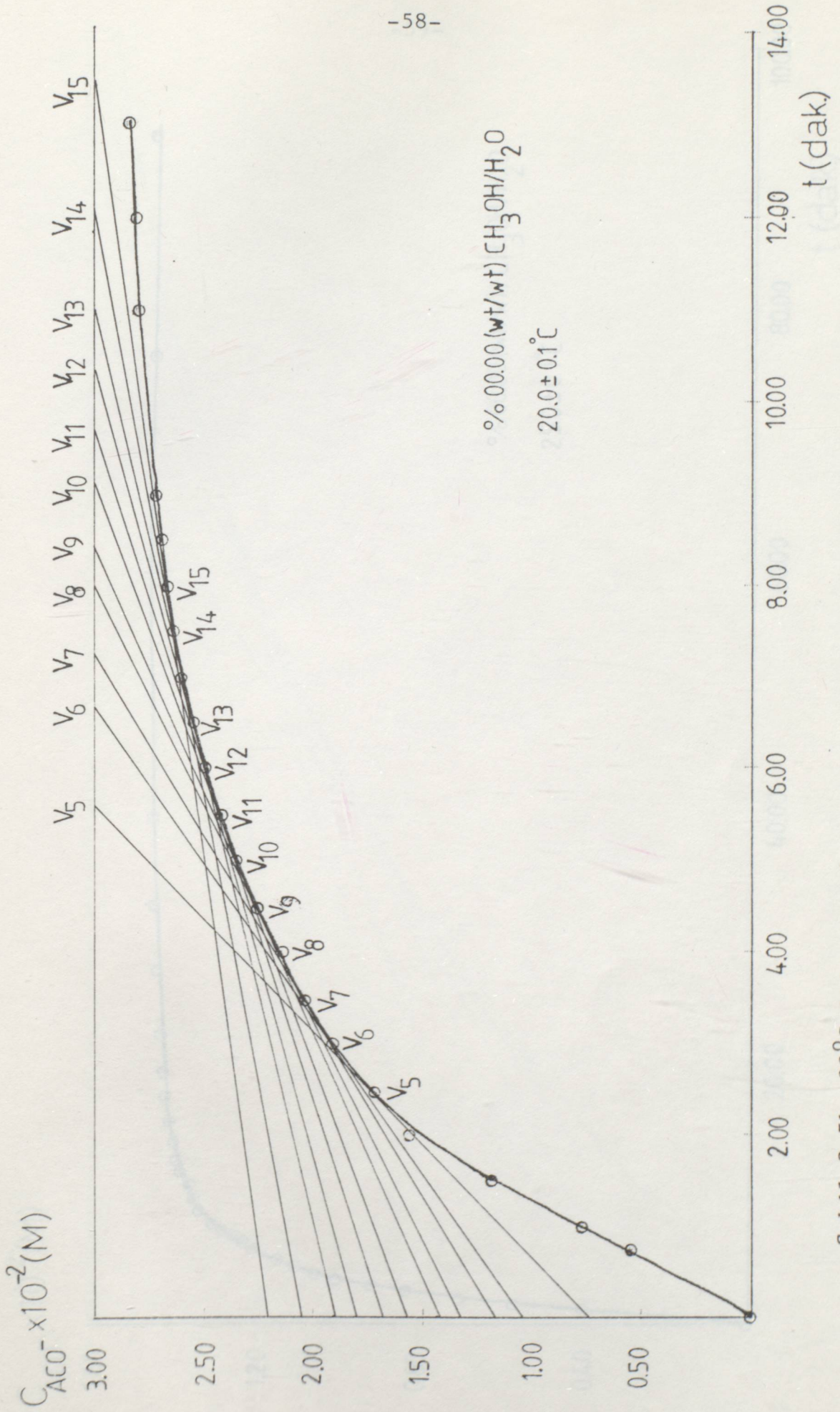
Şekil 3.4b. $15^\circ C$ için zamanla zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha C = f(t)$



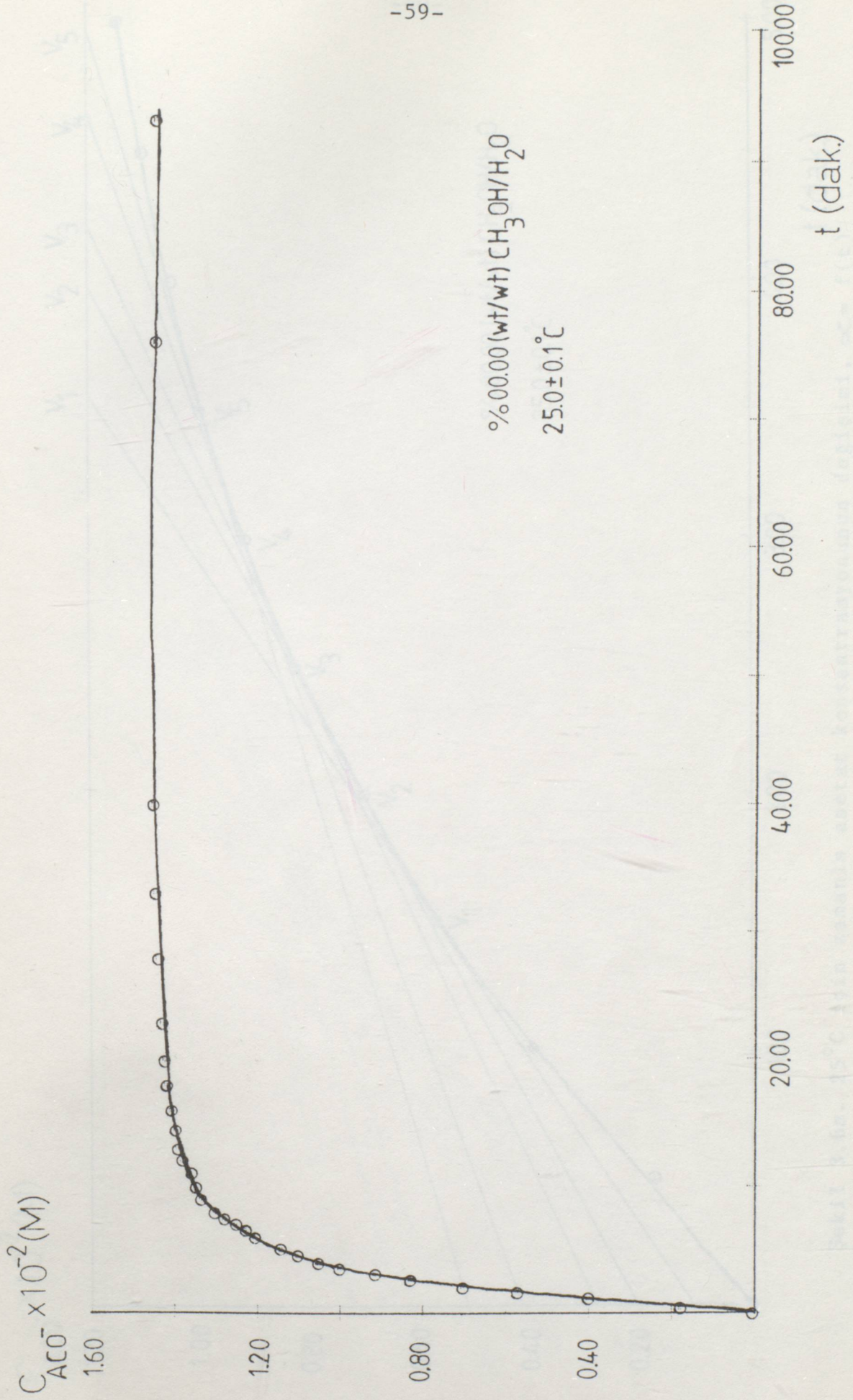
Şekil 3.5. $20^\circ C$ için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $c = f(t)$



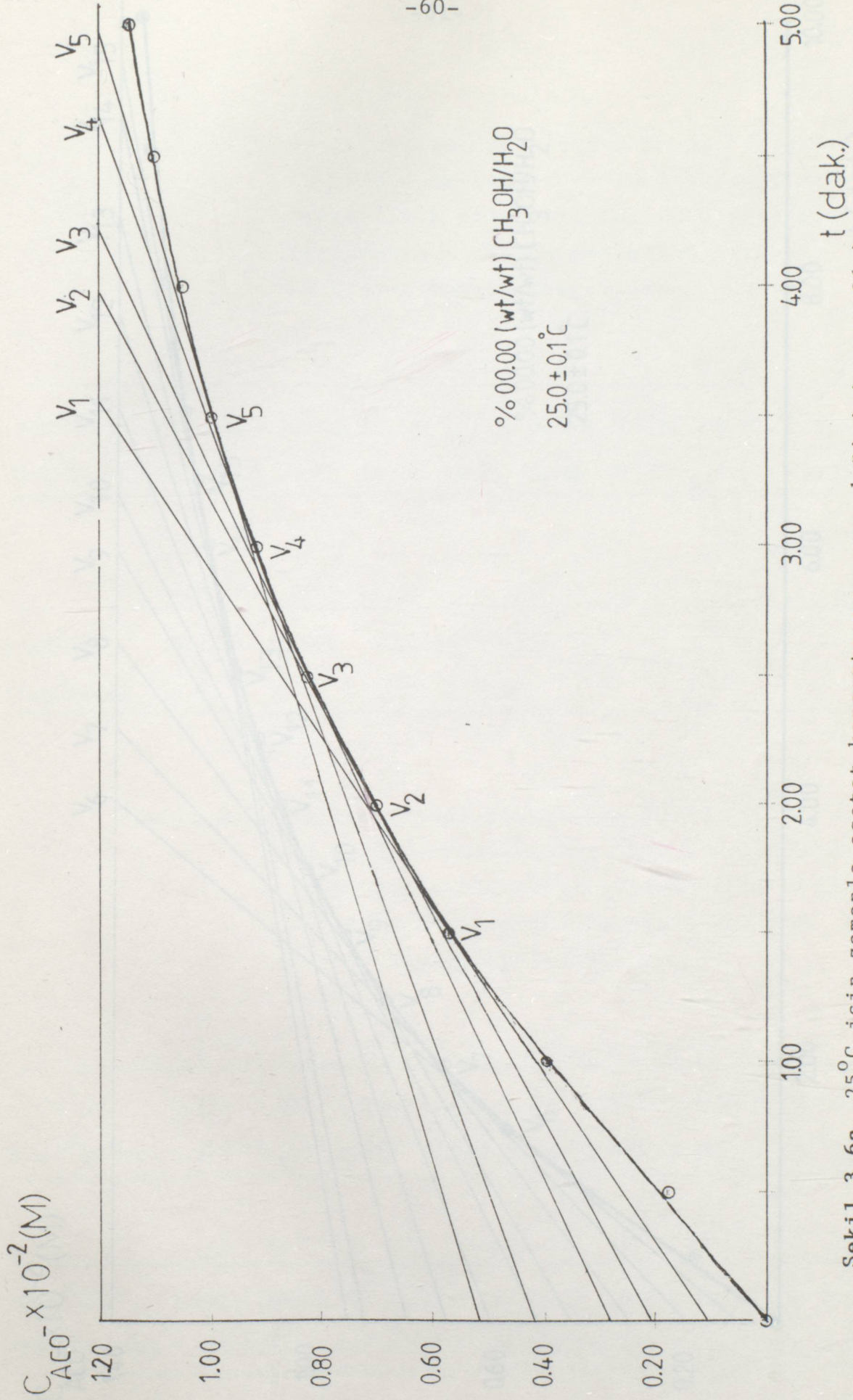
Şekil 3.5a. $20^\circ C$ için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$



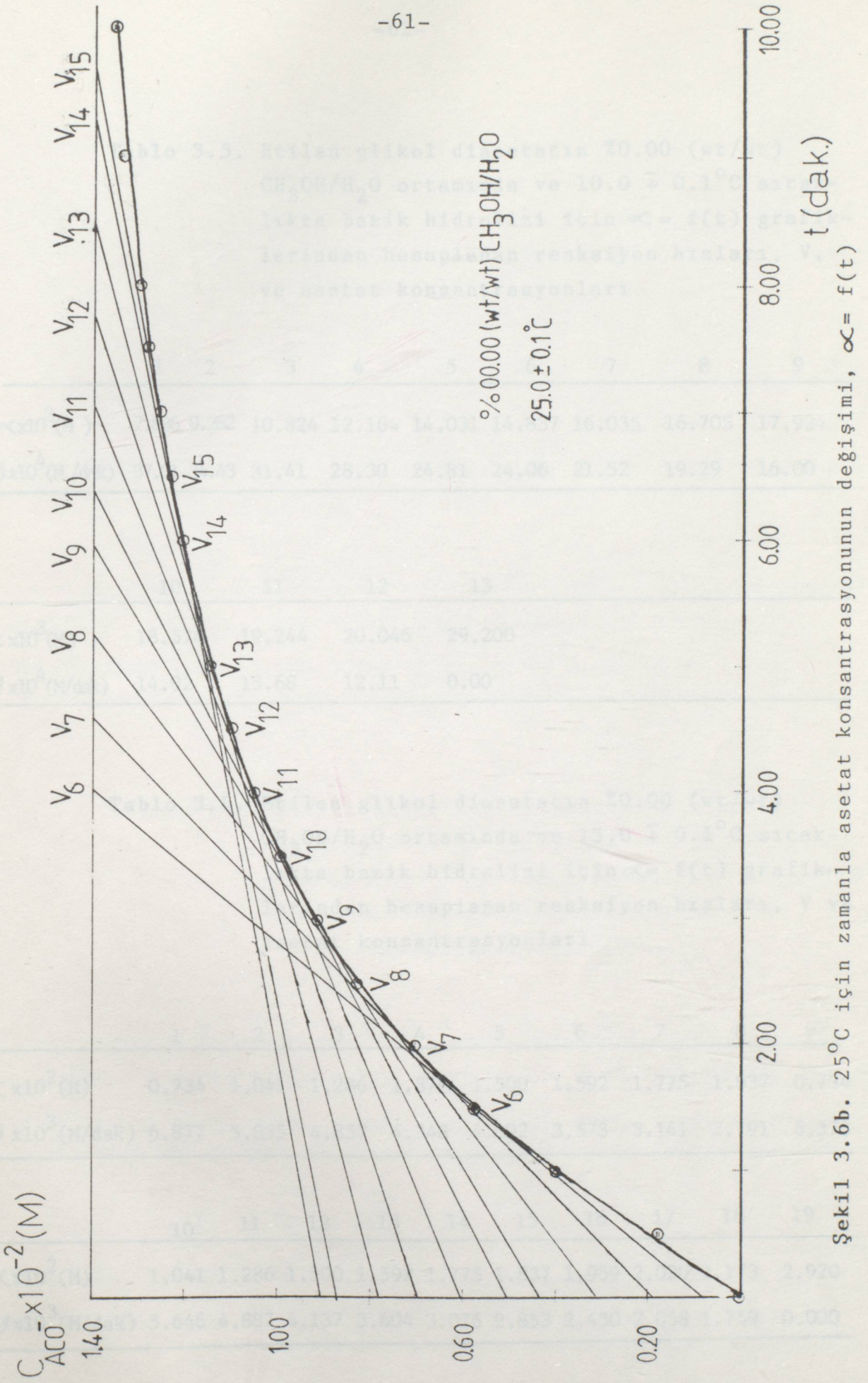
Şekil 3.5b. 20°C için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$



Şekil 3.6. 25°C için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$



Şekil 3.6a. $25^\circ C$ için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$



Şekil 3.6b. 25°C için zamanla asetat konsantrasyonunun değişimi, $\alpha = f(t)$

Tablo 3.5. Etilen glikol diasetatın %0.00 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamında ve $10.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bazik hidrolizi için $\alpha = f(t)$ grafiklerinden hesaplanan reaksiyon hızları, V, ve asetat konsantrasyonları

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha \times 10^3 (\text{M})$	7.886	9.282	10.824	12.164	14.031	14.837	16.035	16.705	17.924
$V \times 10^4 (\text{M/dak})$	37.01	34.43	31.41	28.30	24.81	24.06	21.52	19.29	16.00

	10	11	12	13
$\alpha \times 10^3 (\text{M})$	18.574	19.244	20.046	29.200
$V \times 10^4 (\text{M/dak})$	14.92	13.68	12.11	0.00

Tablo 3.6. Etilen glikol diasetatın %0.00 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamında ve $15.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bazik hidrolizi için $\alpha = f(t)$ grafiklerinden hesaplanan reaksiyon hızları, V ve asetat konsantrasyonları

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha \times 10^2 (\text{M})$	0.734	1.041	1.286	1.378	1.500	1.592	1.775	1.837	0.734
$V \times 10^3 (\text{M/dak})$	6.877	5.855	4.857	4.348	4.092	3.573	3.141	2.791	6.373

	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
$\alpha \times 10^2 (\text{M})$	1.041	1.286	1.500	1.592	1.775	1.837	1.959	2.020	2.173	2.920
$V \times 10^3 (\text{M/dak})$	5.646	4.887	4.137	3.604	3.076	2.853	2.430	2.058	1.759	0.000

Tablo 3.7. Etilen glikol diasetatın %0.00 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamında ve $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bazik hidrolizi için $\alpha = f(t)$ grafiklerinden hesaplanan reaksiyon hızları, V ve asetat konsantrasyonları,

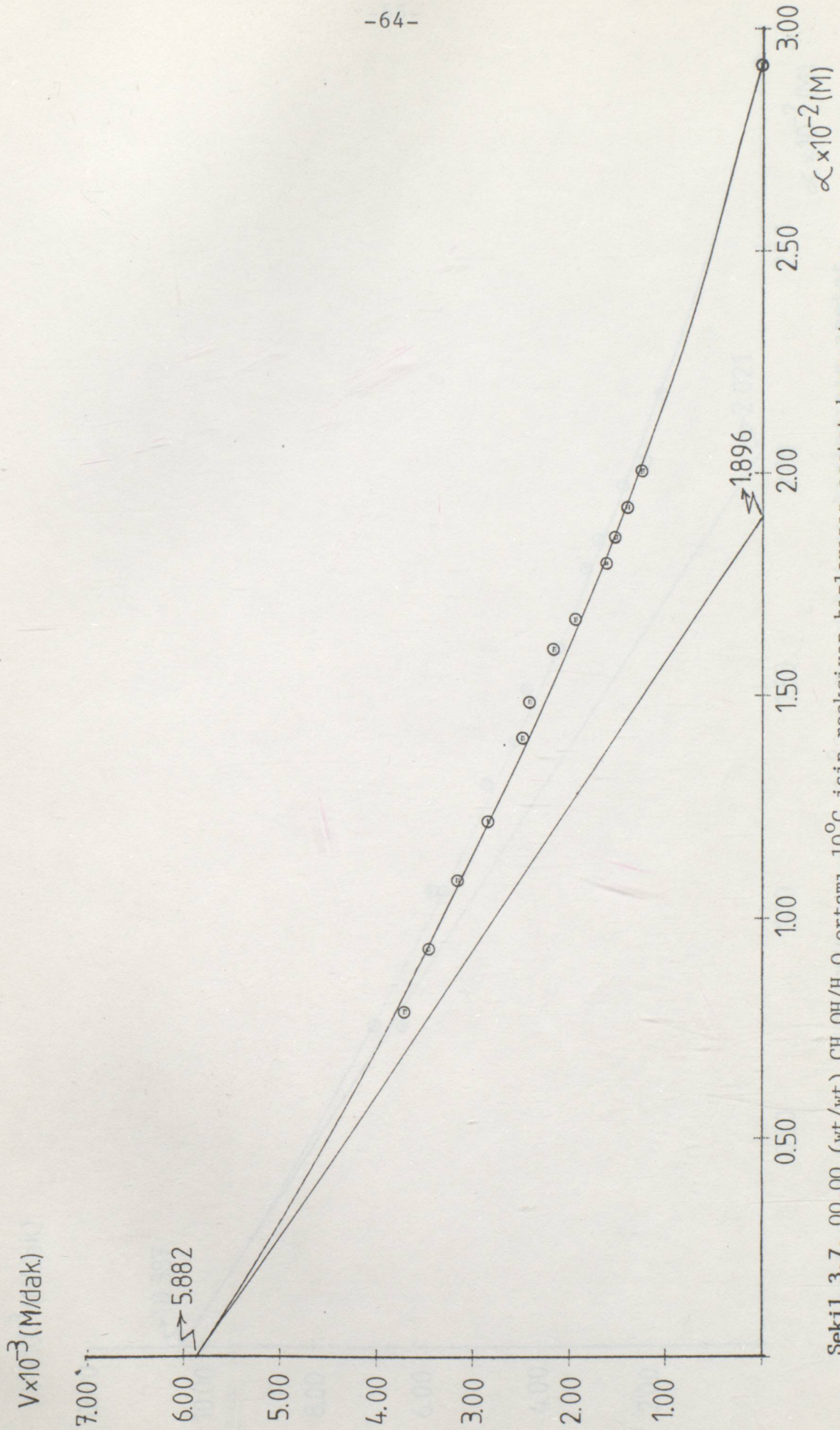
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha \times 10^2 (\text{M})$	1.190	1.559	1.729	1.922	1.729	1.922	2.041	2.155	2.257
$\nu \times 10^3 (\text{M/dak})$	7.192	5.399	4.031	2.962	4.035	2.940	2.549	2.111	1.892

	10	11	12	13	14	15	16
$\alpha \times 10^2 (\text{M})$	2.353	2.421	2.495	2.552	2.636	2.670	2.920
$\nu \times 10^3 (\text{M/dak})$	1.581	1.374	1.159	1.009	0.795	0.587	0.000

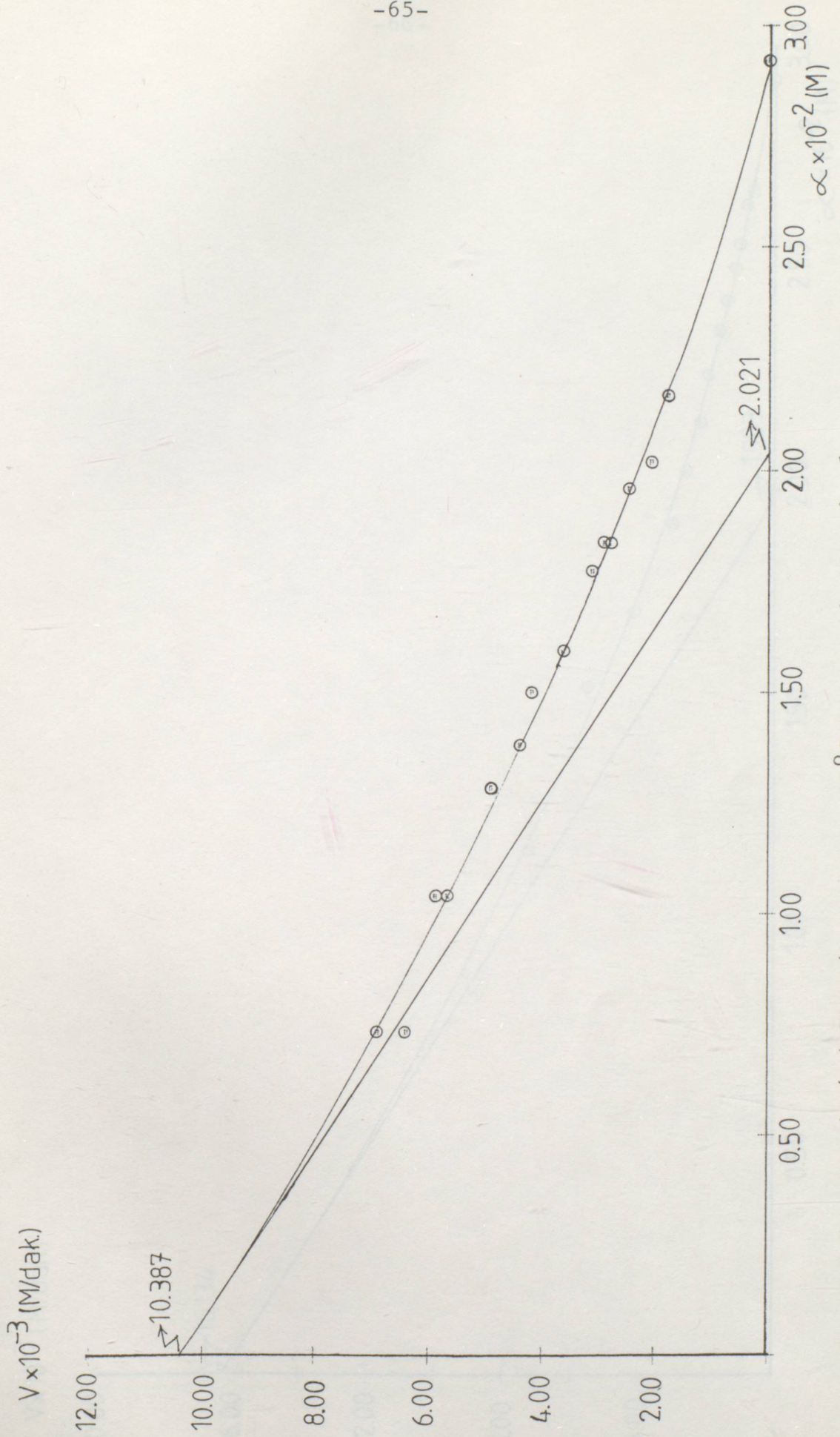
Tablo 3.8. Etilen glikol diasetatın %0.00 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamında ve $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bazik hidrolizi için $\alpha = f(t)$ grafiklerinden hesaplanan reaksiyon hızları, V ve asetat konsantrasyonları,

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\alpha \times 10^2 (\text{M})$	0.572	0.703	0.828	0.915	0.997	0.572	0.703	0.828	0.915
$\nu \times 10^3 (\text{M/dak})$	3.082	2.491	2.184	1.688	1.384	3.284	2.640	2.066	1.629

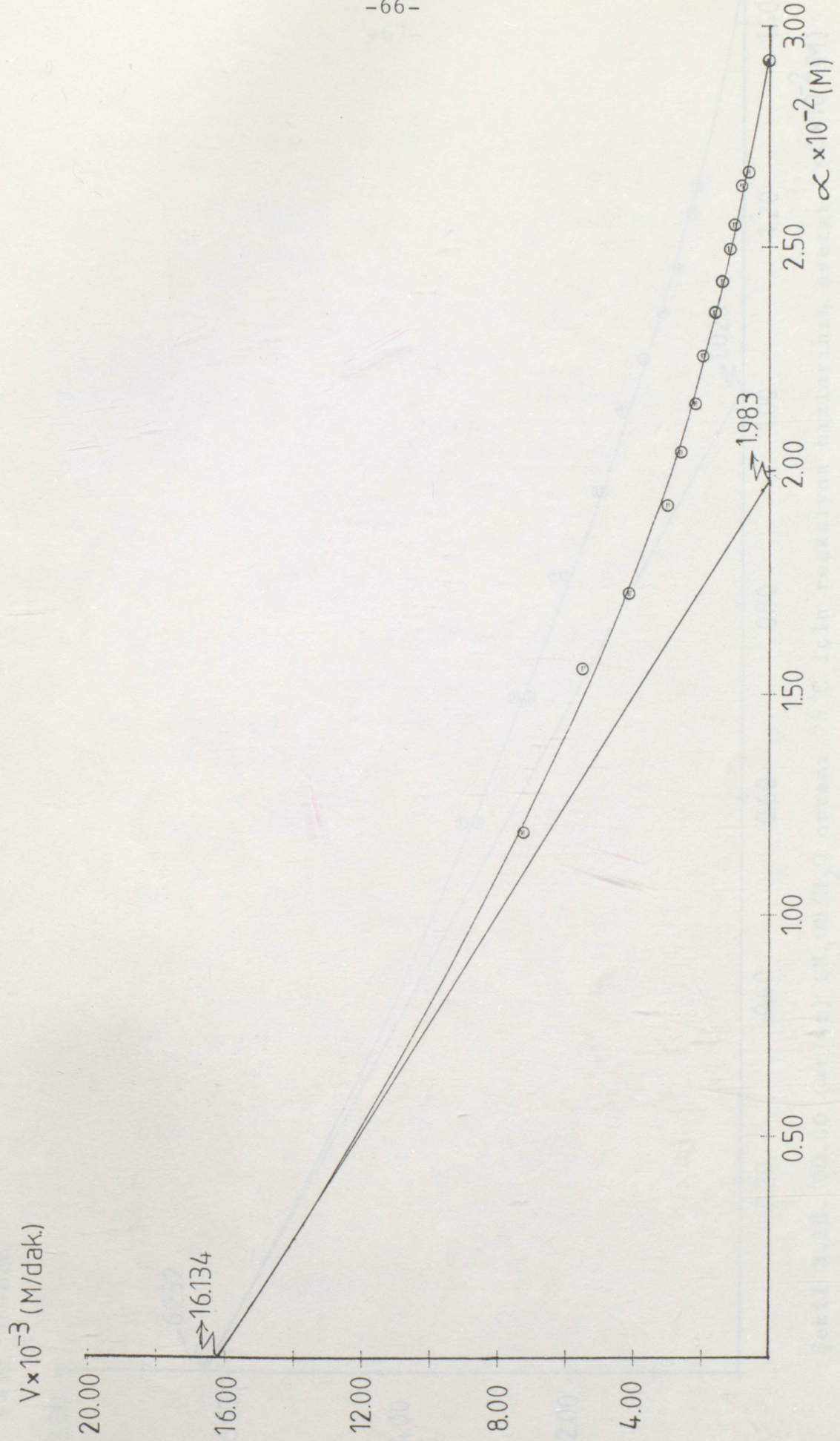
	10	11	12	13	14	15	16
$\alpha \times 10^2 (\text{M})$	0.997	1.051	1.101	1.144	1.204	1.231	2.920
$\nu \times 10^3 (\text{M/dak})$	1.407	1.140	0.914	0.738	0.571	0.510	0.000



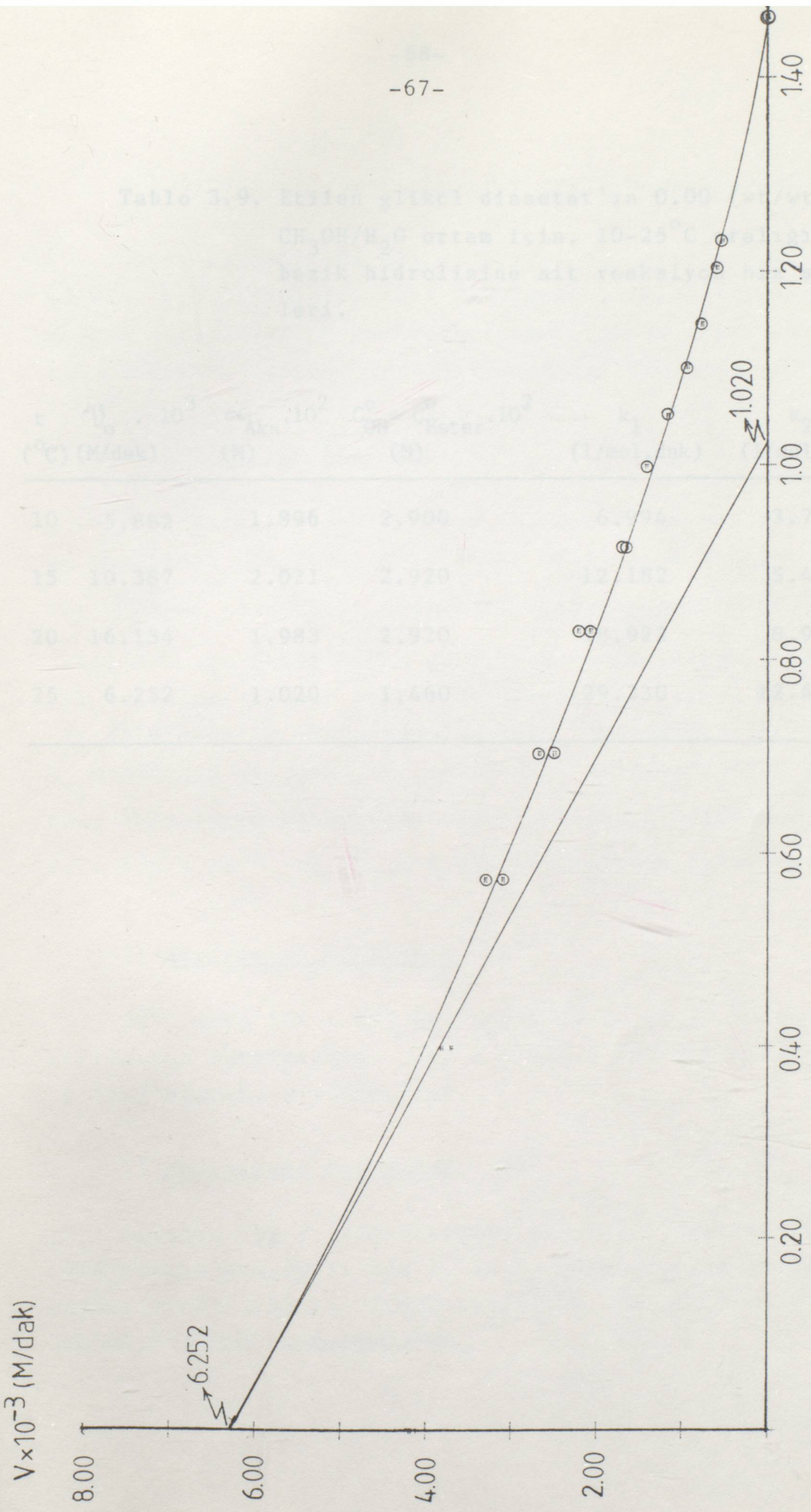
Şekil 3.7. 00.00 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamı 10°C için reaksiyon hızlarının asetat konsantrasyonu ile değişimi, $\psi = f(\alpha C)$



Şekil 3.8. 00.00 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamı 15°C için reaksiyon hızlarının asetat konsantrasyonu ile değişimi, $\eta = f(\alpha)$



Şekil 3.9. 00.00 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamı 20°C için reaksiyon hızlarının asetat konsantrasyonu ile değişimi, $\mathcal{V} = f(\alpha)$



Şekil 3.10. 00.00 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamı 25°C için reaksiyon hızlarının asetat konsantrasyonu ile değişimi, $\eta = f(C)$

Table 3.9. Etkilenen etanol konsantrasyonu 0.00...
 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortamı için, $10-25^\circ\text{C}$...
bazik hidroksit ile reaksiyon...
leri.

T ($^\circ\text{C}$)	η (M/dak)	C (M)	η (M/dak)	C (M)
10	5.282	1.996	2.900	6.96
15	10.367	2.077	2.920	12.52
20	16.154	1.983	2.970	19.96
25	6.252	1.020	1.460	29.10

Tablo 3.9. Etilen glikol diasetat'ın 0.00 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ortam için, 10-25°C aralığındaki bazik hidrolizine ait reaksiyon hız sabitleri.

t (°C)	$\nu_0 \cdot 10^3$ (M/dak)	$\alpha_{\text{Akn}} \cdot 10^2$ (M)	$C_{\text{OH}}^0 = C_{\text{Ester}}^0 \cdot 10^2$ (M)	k_1 (1/mol.dak)	k_2 (1/mol.dak)
10	5.882	1.896	2.900	6.994	3.703
15	10.387	2.021	2.920	12.182	5.419
20	16.134	1.983	2.920	18.922	8.941
25	6.252	1.020	1.460	29.330	12.652

3.3.3. Aktivasyon Parametrelerinin Hesaplanması

Örnek hesaplamada Etilen glikol diasetat'ın %0.0 (wt/wt) $\text{CH}_3\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$ ortamında, $10 - 25^\circ\text{C}$ aralığında bazik hidrolizine ait aktivasyon parametreleri verilirken, diğer çözücü ortam sonuçları topluca deneysel bulgular kısmında yer almıştır.

1) Aktivasyon Enerjisi, E_a

Dört farklı sıcaklık için Tablo 3.9. da yer alan k_1 ve k_2 reaksiyon hız sabitleri (2-9a) eşitliğine uygulanmış ve $\log \frac{k}{T^{1/2}}$ ile $1/T$ değerleri arasında grafik çizilerek Şekil 3.11. ve Şekil 3.12., grafikteki noktalardan geçen en iyi doğrular, lineer regresyon ile saptanmıştır. Bu doğruların eğiminden 1. ve 2. adımlar için, aktivasyon enerjileri $E_{a1} = 15615.9 \text{ cal/mol}$, $E_{a2} = 13749.4 \text{ cal/mol}$ olarak saptanırken, doğruların ekstrapole değerlerinden Z değerleri, $Z_1 = 4.8 \times 10^{11}$ ve $Z_2 = 8.9 \times 10^9$ olarak bulunmuştur.

2) Aktivasyon Entalpisi, ΔH^\ddagger

20°C için (Ek 1-12) eşitliğinden 1. ve 2. adımlar için aktivasyon entalpileri, $\Delta H_1^\ddagger = 15033.5 \text{ cal/mol}$, $\Delta H_2^\ddagger = 13166.9 \text{ cal/mol}$ olarak, saptanmıştır.

3) Aktivasyon Entropisi, ΔS^\ddagger

Bulunan $\log Z'$ değerlerinin (Ek 1-14) eşitliğinde 20°C için yerine konulması ile 1. ve 2. adımlar için aktivasyon entropileri, $\Delta S_1^\ddagger = -1.392 \text{ cal/mol K}$ ve $\Delta S_2^\ddagger = -9.326 \text{ cal/mol K}$ olarak hesaplanmıştır.

3.4. DENEYSEL BULGULAR

4) Aktivasyon Serbest Enerjisi, ΔG^\ddagger

Aktivasyon entalpi ve entropileri kullanılarak 20°C için (Ek 1-8) eşitliğinden 1. ve 2. adımlar için aktivasyon serbest enerjileri, $\Delta G_1^\ddagger = 15057.3 \text{ cal/mol}$,

$\Delta G_2^\ddagger = 13909.1 \text{ cal/mol}$ olarak, hesaplanmıştır.

3.4.1. Reaksiyon Hız Sabitlerine Sıcaklığa ve Metanol Konsantrasyonuna Bağımlılığı

Tablo 3.10 de 10°C, 15°C, 20°C ve 25°C larda ve 20.0, 19.0, 18.0 ve 140.5 (wt/wt) Metanol-Su ortamlarında etilen glikol diasetat'ın bazik hidrolizinin 1. ve 2. adımlarındaki k_1 ve k_2 reaksiyon hızları ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan $k_1/T^{1/2}$ ve $k_2/T^{1/2}$ değerleri raporlara verilmiştir.

Sekil 3.11 ve Sekil 3.12 de Etilen glikol diasetat'ın 20.0, 19.0, 18.0, 130.0, 140.5 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamlarında ve 10°C - 25°C aralığında bazik hidroliz reaksiyon hızlarına ilişkin 1. ve 2. adımlar için

$\log (k_1/\sqrt{T}) = H_1/T$ ve $\log (k_2/\sqrt{T}) = H_2/T$ ilişkileri çizilmiştir.

Sekil 3.13 ve Sekil 3.14 de 20.0, 19.0, 18.0, 130.0, 140.5 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamlarında, Etilen glikol diasetatın 1. ve 2. adım reaksiyon hızlarının sıcaklık ve metanol konsantrasyonları ile değişimleri,

$k_1 = f(\% \text{ Metanol})$ ve $k_2 = f(\% \text{ Metanol})$, verilmiştir.

3.4. DENEYSEL BULGULAR

Bu çalışmada Etilen glikol diasetat'ın 10-25°C aralığında, %0.0, %9, %18, %30 ve %40.5 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamlardaki bazik hidrolizine ait 1. ve 2. adım reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklık, % metanol konsantrasyonu ve dolayısıyla ortamın dielektrik sabitine bağımlılığı incelenerek reaksiyon hız sabitleri ile aktivasyon parametreleri saptandı. Sonuçlar aşağıda özetlendi.

3.4.1. Reaksiyon Hız Sabitlerinin Sıcaklığa ve Metanol Konsantrasyonuna Bağımlılığı

Tablo 3.10 da 10°, 15°, 20° ve 25°C larda ve %0.0, %9, %19, %30 ve %40.5 (wt/wt) Metanol-Su ortamlarında etilen glikol diasetat'ın bazik hidrolizinin 1. ve 2. adımına ait k₁ ve k₂ reaksiyon hızları ve aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan k₁/T^{1/2}, k₂/T^{1/2} değerleri topluca verilmiştir.

Şekil 3.11 ve Şekil 3.12 de Etilen glikol diasetat'ın %0.0, %9.0, %18.0, %30.0, %40.50 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamlarında ve 10° - 25°C aralığında bazik hidroliz reaksiyon hızlarına ilişkin 1. ve 2. adımlar için

$\log (k_1 / \sqrt{T}) = f(1/T)$ ve $\log (k_2 / \sqrt{T}) = f(1/T)$ grafikleri çizilmiştir.

Şekil 3.13 ve Şekil 3.14 de %0.0, %9.0, %18.0, %30.0, %40.5 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamlarda, Etilen glikol diasetatın 1. ve 2. adım reaksiyon hızlarının çeşitli sıcaklıklarda metanol konsantrasyonları ile değişimleri,

k₁ = f(% Metanol) ve k₂ = f(% Metanol), verilmiştir.

3.4.2. 1. ve 2. Adım Reaksiyon Hız Sabitlerinin Ortamın Dielektrik Sabitine Bağımlılığı

25°C için, değişik metanol-su ortamlarının dielektrik sabitleri kullanılarak (35) Etilen glikol diasetat'ın bu sıcaklıktaki bazik hidrolizine ait 1. ve 2. adım reaksiyon hız sabitlerinin ortamın dielektrik sabiti ile değişimi Şekil 3.15'de gösterilmiştir.

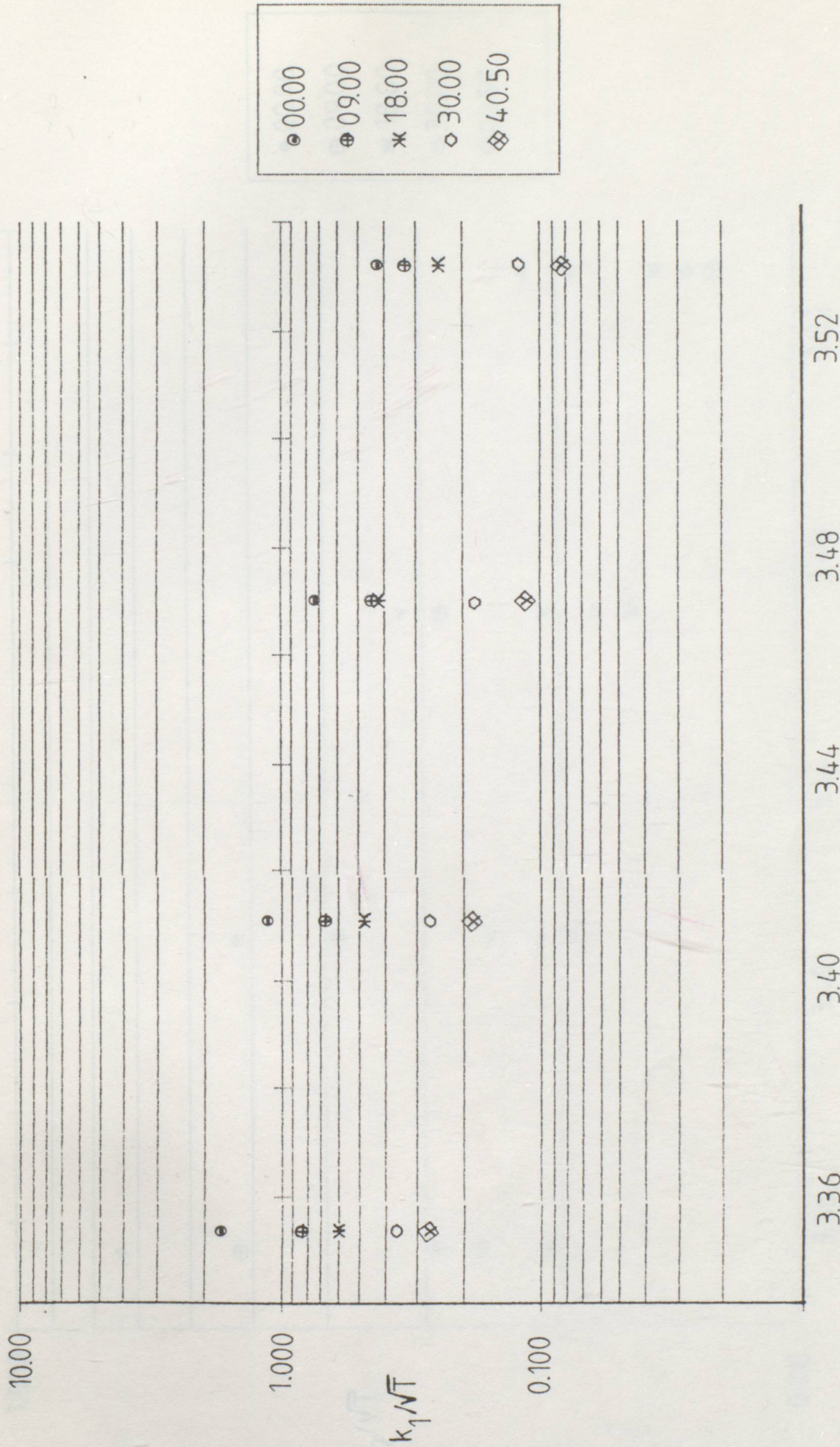
3.4.3. Aktivasyon Parametreleri

Etilen glikol diasetat'ın, %0.00, %9.0, %18.0, %30 ve %40.5 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamında, bazik hidrolizine ait 1. ve 2. adım reaksiyon aktivasyon enerjileri, 20°C için aktivasyon entalpi, entropi ve serbest enerjileri hesaplanmış ve Tablo 3.11.'de topluca verilmiştir.

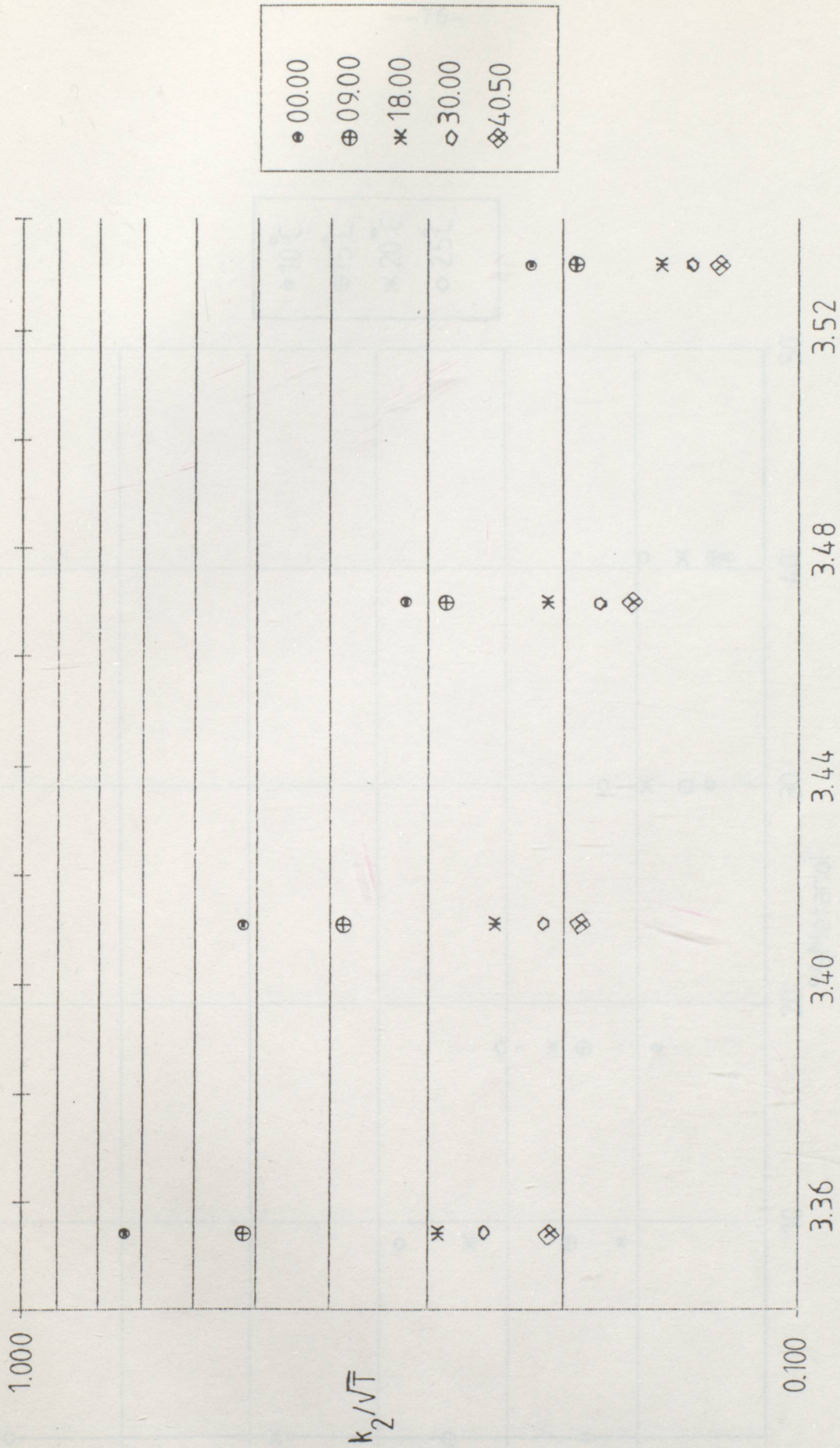
Aktivasyon parametrelerinin % Metanol konsantrasyonu ile değişimleri ise grafiksel olarak Şekil 3.16.'da gösterilmiştir.

Tablo 3.10. Çeşitli ortam ve sıcaklıklarda Etilen gli-
kol diasetat'ın bazik hidrolizi için sap-
tanan reaksiyon hızları

%CH ₃ OH	T (°K)	k ₁ (1/mol.dak)	k ₂ (1/mol.dak)	k ₁ /T ^{1/2}	k ₂ /T ^{1/2}
00.00	283.15	6.994	3.703	0.416	0.220
	288.15	12.182	5.419	0.718	0.319
	293.15	18.992	8.941	1.109	0.522
	298.15	29.330	12.652	1.699	0.733
09.00	283.15	5.555	3.238	0.330	0.192
	288.15	7.622	4.819	0.449	0.284
	293.15	11.539	6.617	0.674	0.387
	298.15	14.178	8.952	0.821	0.519
18.00	283.15	5.132	2.512	0.246	0.149
	288.15	7.045	3.559	0.415	0.210
	293.15	8.265	4.202	0.483	0.245
	298.15	10.283	5.049	0.596	0.292
30.00	283.15	2.039	2.295	0.121	0.136
	288.15	3.102	3.030	0.183	0.179
	293.15	4.594	3.648	0.268	0.213
	298.15	6.252	4.379	0.362	0.254
40.50	283.15	1.359	2.106	0.081	0.125
	288.15	1.933	2.771	0.114	0.163
	293.15	3.145	3.252	0.184	0.190
	298.15	4.681	3.584	0.271	0.208

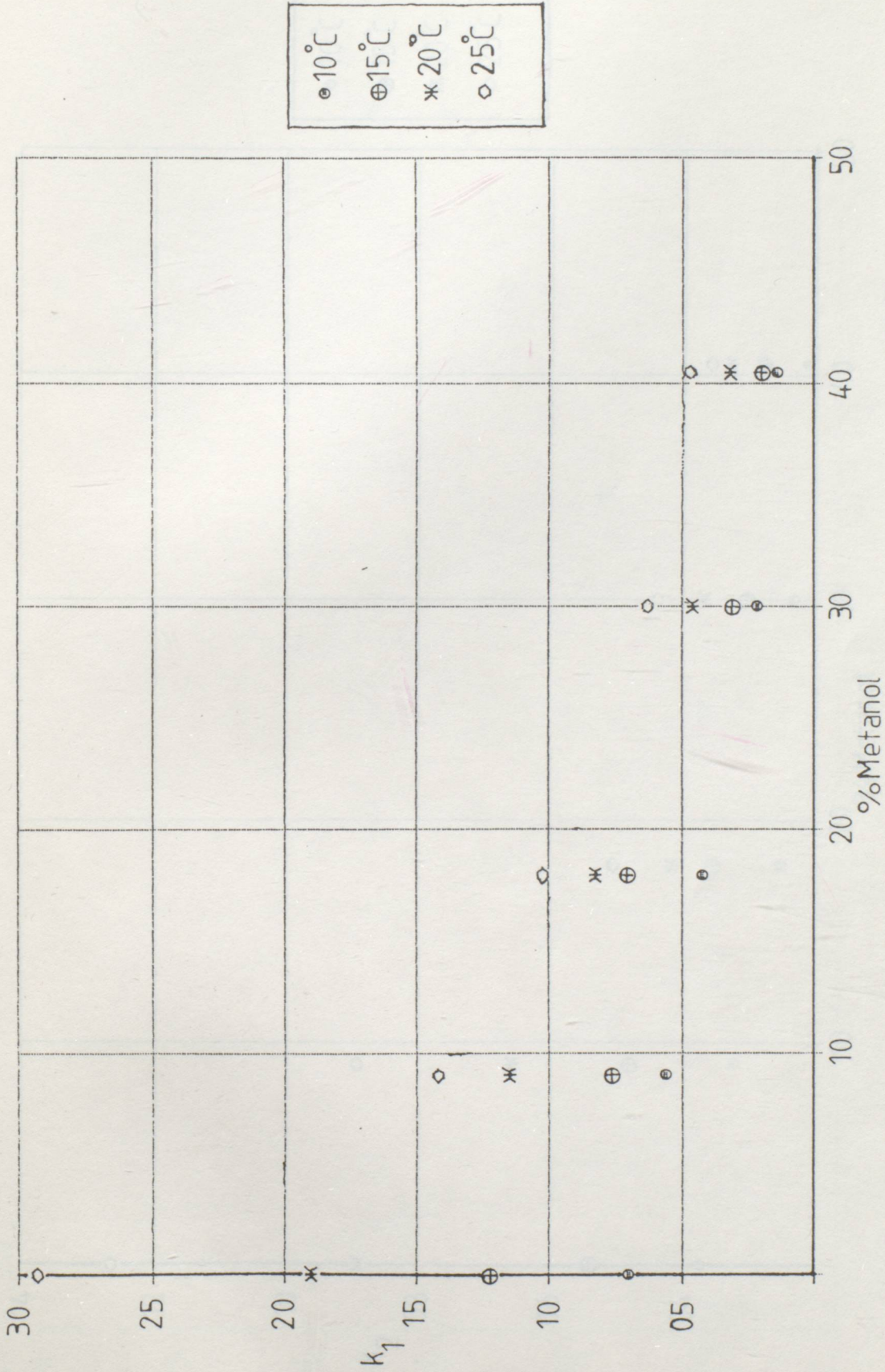


Şekil 3.11. %0.00, %9.0, %18.0, %30.0, ve %40.5 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamlarında 1. adım için $\log(k_1 \sqrt{T}) = f(1/T)$ grafiği

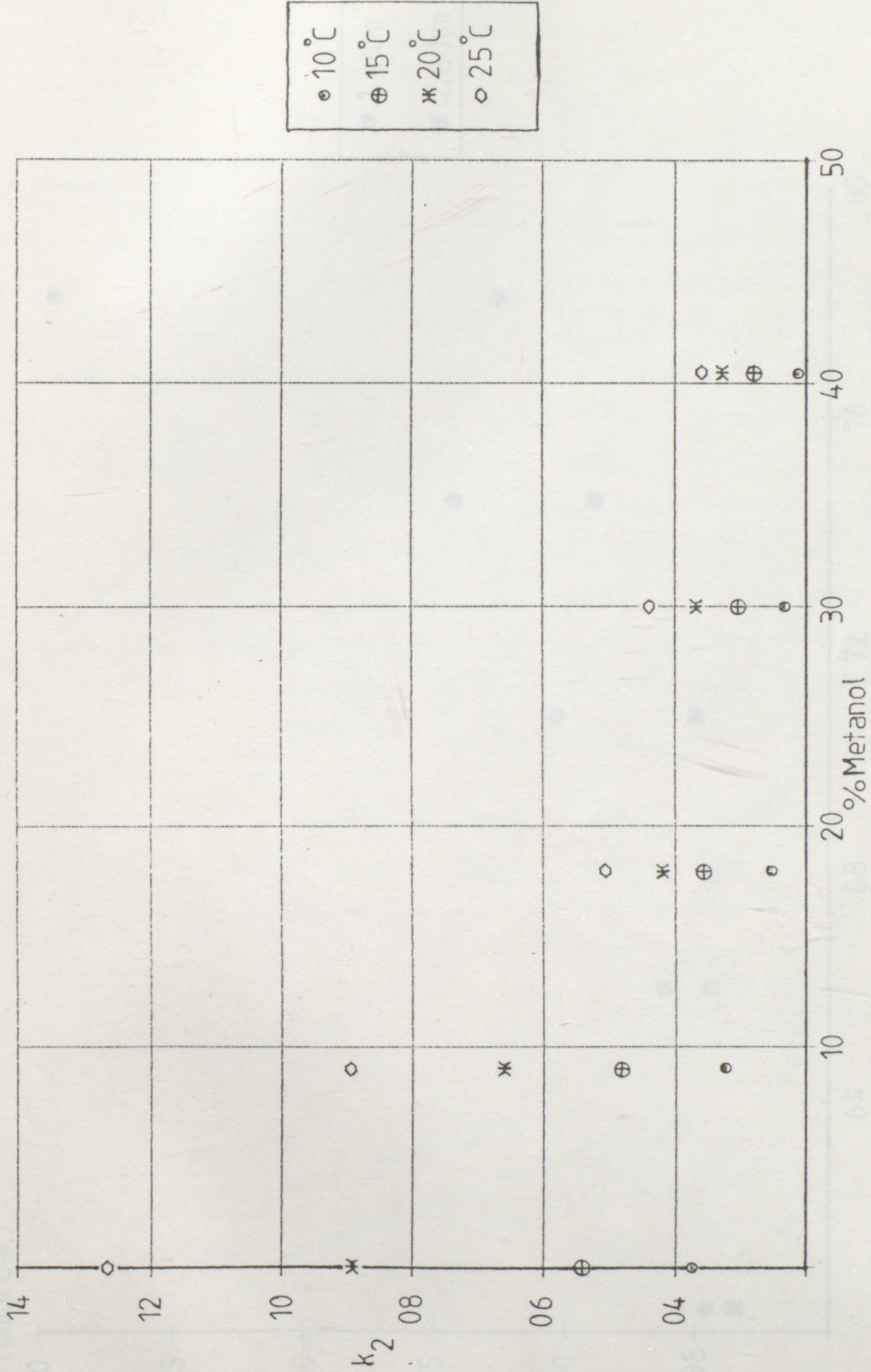


$$10^{-3} \times 1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$$

Şekil 3.12. %0.00, %9.0, %18.0, %30.0 ve %40.5 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamlarında 2. adım için $\log(k_2/\sqrt{T}) = f(1/T)$ grafiği



Şekil 3.13. %0.00, %9.0, %18.0, %30.0 ve %40.5 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamlarında çeşitli sıcaklıklarda, 1. adım için $k_1 = f(\% \text{ Metanol})$ grafiği

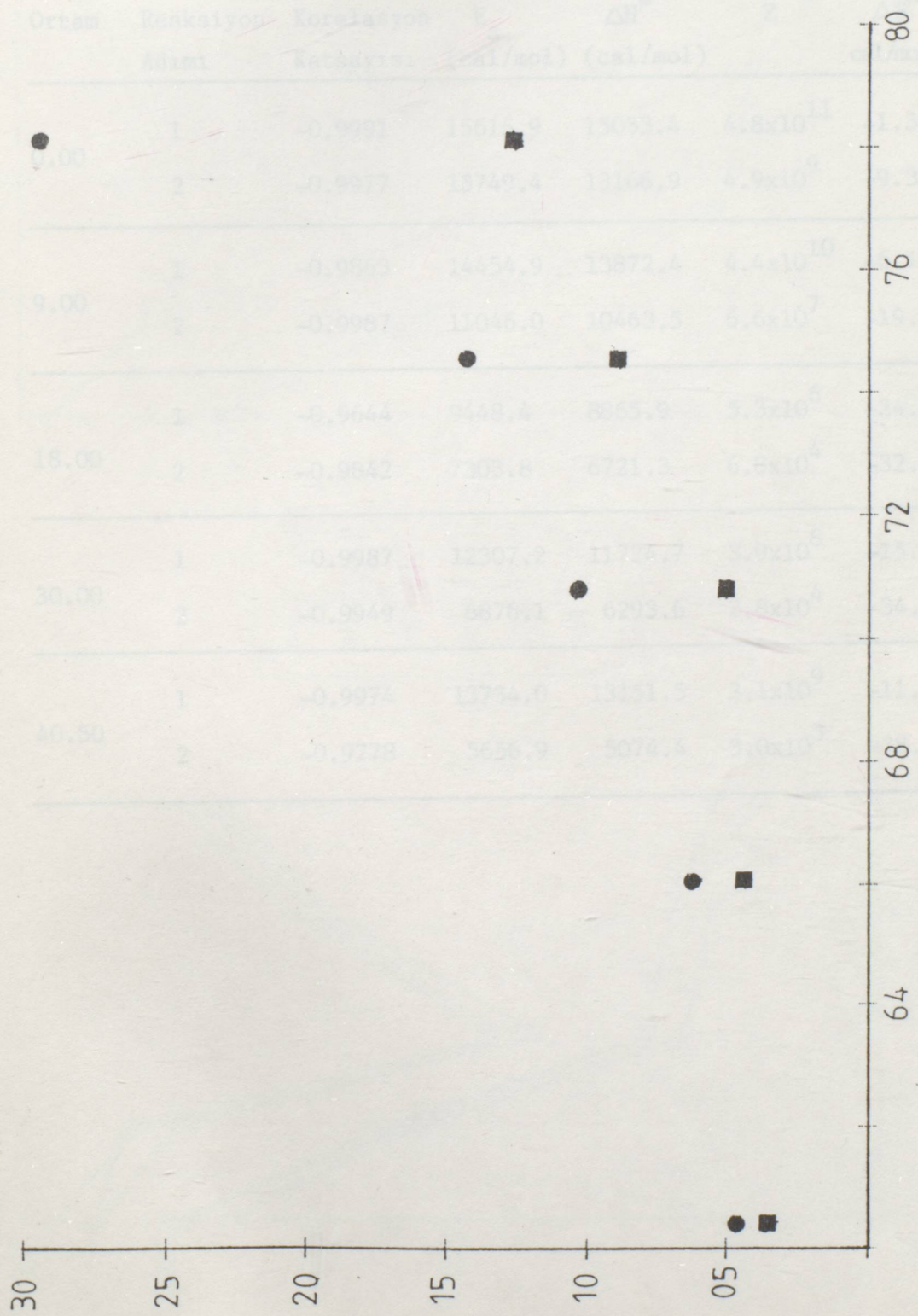


Şekil 3.14. %0.00, %9.0, %18.0, %30.0 ve %40.5 (wt/wt) CH₃OH/H₂O ortamlarında çeşitli sıcaklıklarda, 2.adım için k₂ = f(% Metanol) grafiği

Tablo 3.11. Çeşitli ortamlarda ve 25°C'de Etilen glikolün etil asetat'ın bazik hidrolizi için reaksiyon hız sabitleri ve diğer parametreleri.

Ortam	Reaksiyon Adımı	Korelasyon Katsayısı	E_a (cal/mol)	ΔH^\ddagger (cal/mol)	A	k (l/mol)	k (l/mol)
5.00	1	-0.9991	1561.9	13033.4	4.8×10^{13}	1.397	1057.2
	2	-0.9977	13749.4	11866.9	4.9×10^6	9.327	9909.1
9.00	1	-0.9953	14454.9	13872.4	4.4×10^{10}	15.048	1560.2
	2	-0.9987	11046.0	10463.3	6.8×10^7	15.073	1790.1
15.00	1	-0.9644	9449.4	8865.9	3.3×10^8	14.082	178.3
	2	-0.9842	7303.6	6721.2	6.8×10^4	12.032	111.9
30.00	1	-0.9987	12307.2	11735.7	3.9×10^6	11.080	180.9
	2	-0.9949	8676.1	6293.6	1.5×10^4	14.080	184.0
40.50	1	-0.9974	13734.0	13151.3	2.1×10^6	11.080	184.0
	2	-0.9778	5636.9	5074.4	3.0×10^3	11.080	184.0

k (l/mol dak.)

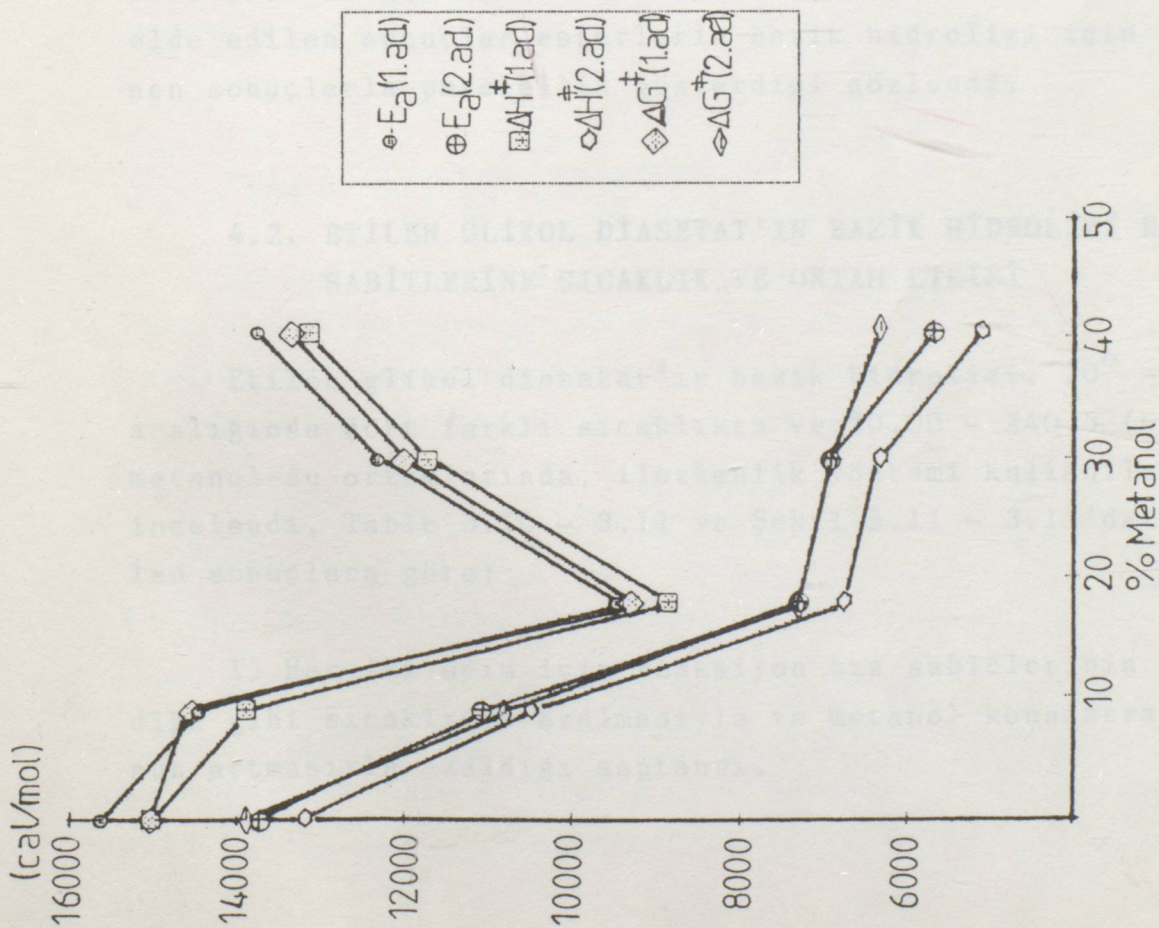
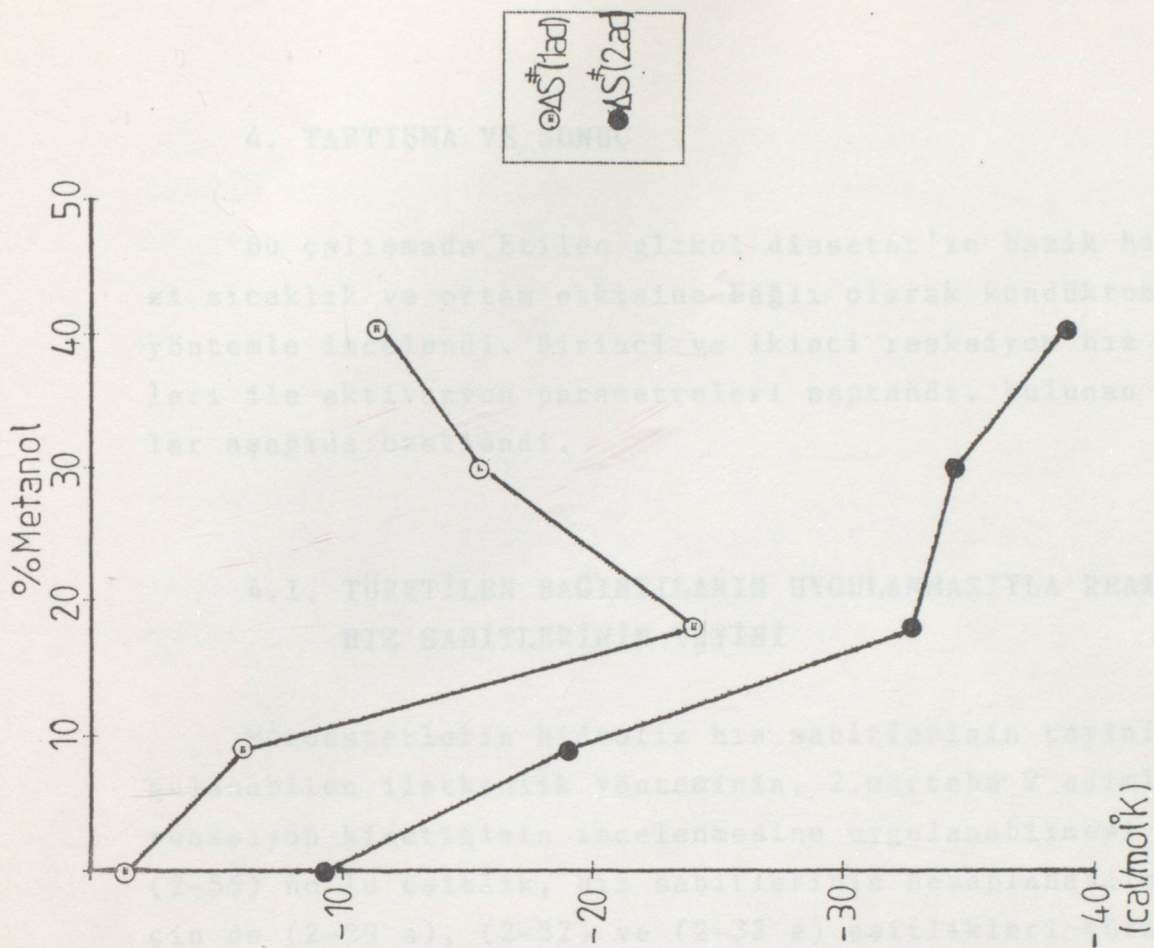


Dielektrik Sabiti

Şekil 3.15. 25°C için reaksiyon hız sabitlerinin dielektrik sabitleri ile değişimi

Tablo 3.11. Çeşitli ortamlarda ve 20°C da Etilen gli-
kol diasetat'ın bazik hidrolizi için sap-
tanan Aktivasyon parametreleri.

Ortam	Reaksiyon Adımı	Korelasyon Katsayısı	E_a (cal/mol)	ΔH^\ddagger (cal/mol)	Z'	ΔS^\ddagger cal/mol K.	ΔG^\ddagger (cal/mol)
0.00	1	-0.9991	15615.9	15033.4	4.8×10^{11}	-1.392	15057.2
	2	-0.9977	13749.4	13166.9	4.9×10^9	-9.327	13909.1
9.00	1	-0.9863	14454.9	13872.4	4.4×10^{10}	-6.148	14560.2
	2	-0.9987	11046.0	10463.5	6.6×10^7	-19.075	10790.1
18.00	1	-0.9644	9448.4	8865.9	5.3×10^6	-24.082	9278.3
	2	-0.9842	7303.8	6721.3	6.8×10^4	-32.741	7281.9
30.00	1	-0.9987	12307.2	11724.7	3.9×10^8	-15.544	11990.9
	2	-0.9949	6876.1	6293.6	2.8×10^4	-34.474	6884.0
40.50	1	-0.9974	13734.0	13151.5	3.1×10^9	-11.400	13346.8
	2	-0.9778	5656.9	5074.4	3.0×10^3	-38.916	6323.3



Şekil 3.16. Aktivasyon parametrelerinin % Metanol konsantrasyonu ile değişimleri
 $E_a = f(\% \text{ CH}_3\text{OH})$, $\Delta H^\ddagger = f(\% \text{ CH}_3\text{OH})$, $\Delta G^\ddagger = f(\% \text{ CH}_3\text{OH})$, $\Delta G^\ddagger = f(\% \text{ CH}_3\text{OH})$

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Etilen glikol diasetat'ın bazik hidrolizi sıcaklık ve ortam etkisine bağlı olarak kondüktometrik yöntemle incelendi. Birinci ve ikinci reaksiyon hız sabitleri ile aktivasyon parametreleri saptandı. Bulunan sonuçlar aşağıda özetlendi.

4.1. TÜRETİLEN BAĞINTILARIN UYGULANMASIYLA REAKSİYON HIZ SABİTLERİNİN TAYİNİ

Monoesterlerin hidroliz hız sabitlerinin tayinine uygulanabilen iletkenlik yönteminin, 2.mertebe 2 adımlı bir reaksiyon kinetiğinin incelenmesine uygulanabilmesi için (2-55) no'lu eşitlik, hız sabitlerinin hesaplanabilmesi için de (2-29 a), (2-32) ve (2-32 a) eşitlikleri türetildi. Türetilen bu eşitliklere deneysel verilerin uygulanması ile elde edilen sonuçlar esterlerin bazik hidrolizi için beklenen sonuçlarla paralellik gösterdiği gözlemlendi.

4.2. ETİLEN GLİKOL DİASETAT'IN BAZİK HİDROLİZİ HIZ SABİTLERİNE SICAKLIK VE ORTAM ETKİSİ

Etilen glikol diasetat'ın bazik hidrolizi, 10° - 25°C aralığında dört farklı sıcaklıkta ve %0.00 - %40.5 (wt/wt) metanol-su ortamlarında, iletkenlik yöntemi kullanılarak incelendi. Tablo 3.10 - 3.11 ve Şekil 3.11 - 3.15'de verilen sonuçlara göre;

1) Her iki adım için reaksiyon hız sabitlerinin beklenildiği gibi sıcaklığın azalmasıyla ve metanol konsantrasyonunun artmasıyla azaldığı saptandı.

2) Her iki adımdaki hız sabitlerinin, iki farklı sıcaklık için, sayısal değerleri arasındaki farkın, metanol konsantrasyonu arttıkça azaldığı gözlemlendi. Oysa hız sabitlerinin, iki farklı sıcaklık için, bağıl değişimleri metanol konsantrasyonunun artması ile, birinci adımda önce azalır sonra artarken, ikinci adımda ise metanol konsantrasyonu ile azalmaktadır.

3) Genel olarak birinci adım hız sabitleri, ikinci adımdakilerden daha büyük olup, aralarındaki farklar metanol konsantrasyonunun azalması ile artar.

4) Elde edilen hız sabitlerinin (2-9) eşitliği ile tutarlılığı araştırıldığında, korelasyon katsayısı ortalama 0.9899 olarak saptandı.

5) Çözücü ortamın dielektrik sabitinin artmasıyla, reaksiyon hızının, beklendiği gibi, arttığı ve bu artışın 1. adımda daha da fazla olduğu gözlemlendi.

4.3. AKTİVASYON PARAMETRELERİ

Etilen glikol diasetat'ın bazı hidroliz reaksiyonlarına ait aktivasyon parametreleri Tablo 3.11 ve bu parametrelerin metanol konsantrasyonu ile değişimleri Şekil 3.16 da verilmiştir. Sonuçlara göre;

1) Aktivasyon enerji, entalpi, entropi ve serbest enerjilerinin, ikinci adımda birinci adımdakinden daha düşük değerlere sahip olduğu gözlemlendi.

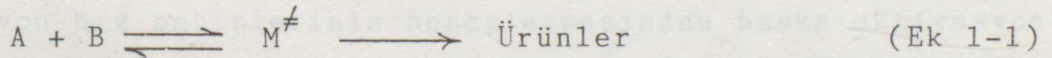
2) Birinci adımdaki aktivasyon parametreleri ile ikinci adımdakilerinin belli bir metanol konsantrasyonuna kadar azaldığı, daha sonra birinci adım parametrelerin artmasına karşılık ikinci adımdakilerin azalmaya devam ettiği gözlemlendi.

EKLER

EK - 1

Geçiş Hal Teorisi ve Aktivasyon Parametreleri

Teorinin temel prensibine göre; herhangi bir reaksiyon halinde, reaksiyon yolu boyunca var olan minimum enerji reaksiyonun meydana gelmesi için reaktanlardan sağlanabilir. Bu hal geçiş halidir ve oluşan moleküle **aktifleşmiş kompleks** denir. Temel Eyring önerisine göre; aktifleşmiş kompleks termodinamik özellikleri bakımından normal bir molekül olarak davranabilir. Geçiş hal teorisine göre; kimyasal bir reaksiyonda reaktanlar ürünleri oluşturmak için aralıksız olarak konfigürasyonlarını değiştirirler ve aktifleşmiş kompleks kritik bir konfigürasyon aşamasındaki ara üründür. Bu konfigürasyon, potansiyel enerji diagramında en uygun reaksiyon yolundaki en yüksek noktaya karşı gelir. Reaksiyon hızının aktifleşmiş kompleksin parçalanma hızıyla verilebileceği farzedilirse, herhangi bir andaki aktifleşmiş komplekslerin sayısı, reaktan molekülleri ile dengede olduğu düşünülerek belirlenebilir. M^\ddagger , aktifleşmiş kompleksine neden olan A ve B molekülleri arasındaki bimoleküler bir reaksiyon incelenirse;



denklemini yazılabilir. Buna göre; dengenin, M^\ddagger 'ın tek yönlü parçalanmasına rağmen, M^\ddagger ve reaktanlar arasında korunduğu düşünülebilir. Eğer aktifleşmiş kompleksin bir yöndeki hareketi, örneğin reaksiyon koordinatı boyunca belirli bir hızla parçalanmasının dışında, alışılmadık termodinamik özelliklere sahip alalade bir molekül olduğu düşünülebilir.

Bu durumda; M^\ddagger parçalanma hızının, klasik istatistik yöntemlerle evrensel bir frekans faktörü, sıcaklığa ve aktifleşmiş kompleksin doğasına bağımlı olarak;

$$\mathcal{V} = \frac{k_B T}{h} C_{M^\ddagger} \quad (\text{Ek 1-2})$$

şeklinde verilebilir. Burada k_B : Boltzmann sabiti olup değeri 1.380×10^{-16} erg.molekül⁻¹ °C iken h planck sabitidir ve değeri 6.624×10^{-27} erg s⁻¹ dir. M^\ddagger reaktanlarla dengede olacağından denge sabiti için;

$$K^\ddagger = \frac{C_{M^\ddagger}}{C_A C_B} \quad (\text{Ek 1-3})$$

yazılabilir. Bu (1-2) de yerine konursa

$$\mathcal{V} = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger C_A C_B \quad (\text{Ek 1-4})$$

yazılabilir.

Genelde geçiş hal teorisinin özelliklerinden biri reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanmasından başka aktivasyon termodinamik parametrelerinin hesaplanmasına olanak sağlamasıdır. Gerçek reaksiyonlar için teorisinin bir kaç başarılı uygulaması vardır. Bununla beraber deneylerle uyuşması her zaman tatmin edici değildir. Aktifleşmiş kompleksin özelliklerinden herhangi birinin gözlenmesi oldukça zordur. Çünkü tanıma göre, bunların yaşam sürelerini moleküler titreşimler düzenler ve bu aşağı yukarı 10^{-14} saniyedir. Gerekli özellikler hesaplanırken bazı yaklaşımlarda bulunulur. ΔG^\ddagger ,

ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger 'in kantitatif ve kalitatif hesaplamaları sayesinde geçiş halinin doğası hakkında önemli bilgiler edinilir (36).

Aktivasyon parametrelerinin geçiş hal teorisinden hesaplanabilmesi için şu yol izlenebilir (2-5) ve (Ek 1-4) eşitliğinden reaksiyon hız sabiti k için;

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger \quad (\text{Ek 1-5})$$

ifadesi yazılabilir. Van't Hoff ifadesine benzer bir eşitlik kullanılarak ΔG^\ddagger Aktivasyon Gibbs serbest enerjisi belirlenebilir.

$$\Delta G^\ddagger = - RT \ln K^\ddagger \quad (\text{Ek 1-7})$$

ve

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger \quad (\text{Ek 1-8})$$

olacağından

$$k_1 = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \cdot e^{-\Delta H^\ddagger / RT} \quad (\text{Ek 1-9})$$

yazılabilir. Bu eşitliğin logaritması alınır ve ΔH^\ddagger ve ΔS^\ddagger 'in, sıcaklıktan bağımsız olduğu düşünülürse;

$$\begin{aligned} \frac{d(\ln k_1)}{dT} &= \frac{d}{dT} \left(\ln \frac{k_B}{h} + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \right) \\ &= \frac{1}{T} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \quad (\text{Ek 1-10}) \end{aligned}$$

yazılabilir. (2-2a) eşitliğinden

$$\frac{d(\ln k_1)}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (\text{Ek 1-11})$$

(ek 1-10) ve (Ek 1-11) eşitliklerinden de

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\text{Ek 1-12})$$

yazılabilir. Aktivasyon entropisi, ΔS^\ddagger , (2-9) ve (Ek-10) eşitliğinde görülen deneysel ve teorik hız sabitlerinin logaritmik şekillerinin eşitlenmesiyle bulunur.

$$\ln Z' + \frac{1}{2} \ln T - \frac{E_a}{RT} = \ln \frac{k_B T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (\text{Ek 1-13})$$

(Ek 1-12) eşitliğindeki ΔH^\ddagger , (Ek 1-13) denkleminde yerine konursa

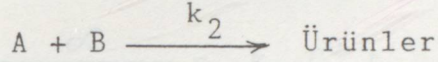
$$\frac{\Delta S^\ddagger}{R} = \ln Z' - \ln \frac{k_B T^{1/2}}{h} - 1 \quad (\text{Ek 1-14})$$

elde edilir.

EK - 2

İkinci Mertebe Bir Reaksiyon İçin Kinetik Eşitlik

Bu tür reaksiyonlar genel olarak



şeklinde gösterilebilir. A ve B maddesinin başlangıç konsantrasyonu C_A^0 ve C_B^0 ; ayrıca t anında A maddesinin kadarı ürünlere dönüşmüşse kütlelerin etkisi kanununa göre reaksiyon hızı için

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k_2 (C_A^0 - \alpha) (C_B^0 - \alpha) \quad (\text{Ek 2-1})$$

yazılabilir. A ve B reaktiflerinin başlangıç konsantrasyonları birbirine eşitse (Ek 2-1) eşitliği

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = k_2 (C_A^0 - \alpha)^2 \quad (\text{Ek 2-2})$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem

$$\frac{d\alpha}{(C_A^0 - \alpha)^2} = k_2 dt$$

şeklinde yazılarak entegre edilirse

$$\frac{1}{C_A^0 - \alpha} = k_2 t + I \quad (\text{Ek 2-3})$$

eşitliği ele geçer. $t = 0$ anı için $\alpha = 0$ olacağından integral sabitinin değeri $1 / C_A^0$ olacaktır. Bu değer (Ek 2-3) eşitliğinde yerine konur ve elde edilen eşitlik düzenlenirse

$$\frac{\alpha}{C_A^0 - \alpha} = k_2 C_A^0 t \quad (\text{Ek 2-4})$$

eşitliği elde edilebilir.

2. Venkatasubramanian N., Venkatesh C., Lakshminarayanaiah S., *Chemical Engineering Science*, 1967, 12, 1264-73.
3. Kotz J., *Chemical Abstracts*, 56, 71289c.
4. Rotger Jacques, *Chemical Abstracts*, 56, 42720r.
5. Balakrishnan N., Venkatesh C., Venkatasubramanian N., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1975, 639.
6. March Jerry, *Advanced Organic Chemistry*, Macmillan Macmillan and Structure, 1955, 3, 52-53, 214-5.
7. Khan Mohammed Alyas, *Talqin*, *J. Chem. Soc. Symp.*, 1956, 9, 346-7.
8. Landauer Ottavio, *Metaphys. Cornellia*, *Ann. Chim. (N. S.)*, 1955, 70(4-5), 351-5.
9. Kamaria Liisa T., *Acta Chem. Scand., Ser. B.*, 1954, 8(11), 755-60.
10. Saleh R.M., Sandulescu D., *Egypt J. Chem.*, 1981, 24(3-6), 749-56.
11. Costescu G., Landauer Ottavio, *Metaphys. Cornellia*, *Politech. "George Emil Parvan" Bucharest*, 1971, 31(11), 45-8.
12. Fekir Ebrahim, *Fizikokimya Dersleri: Elektrolyte Elektroliz ve Katodik ve Anodik, B.O. Fen Fak. Basın İşleri*, 1975, 149-9.

KAYNAKLAR

1. Frost Arthur A, Schwemer Warren C., J. Amer Chem.Soc. 1952, 74, 1268-73.
2. Venkatasubramanian N., Rao Venkoba G., Tetrahedron Letters, 1967, 52, 5275 - 80.
3. Rotger Jacques, Derbesy Michel, Chemical Abstracts, 86, 71289n.
4. Rotger Jacques, Derbesy Michel, Chemical Abstracts, 86, 42720r.
5. Balakrishnan M., Rao Venkoba G., Venkatasubramanian N., J. Chem. Soc. Perkin II, 1974, 6-10.
6. March Jerry, Advanced Organic Chemistry, Reactions Mechanisms and Structure, 1985, 3.baskı, 334-6.
7. Khan Mohammad Niyaz, Yakubu Mamudu, J. Chem. Res. Synop., 1986, 9, 346-7.
8. Landauer Ortansa, Mateescu Cornelia, Iulian Olga, Rev. Roum. Chim., 1985, 30(9-10), 883-8.
9. Kanerva Liisa T. Acta Chem. Scand., Ser B., 1983, 37(9), 755-60.
10. Saleh R.M., Sandulescu D., Egypt J. Chem. 1981, 24(4-6), 249-56.
11. Costeanu G. Landauer Ortansa, Mateescu Cornelia, Bul.Inst. Politech "Cheorghe Gheorghiu - Dej " Burcuresti, 1971, 33(2), 45-8.
12. Pekin Burhan, Fizikokimya Dersleri, Elektrokimya Kimyasal Kinetik ve Kataliz, E.Ü. Fen Fak. Baskı İşleri,1978, 148-9.

13. Albano C., Wold S., Acta. Chem. Scand., 1981, B(35), 357-66.
14. Kanerva L.T., Euranto E.K., Cleve N.J., Acta. Chem. Scand., 1983, B(37), 85-92.
15. Roy R.S., Anal. Chem., 1972, 44(2), 2096-8.
16. Norberto C., Ann. Chim., 1983, 73(1-2), 47-54.
17. Ferroni E., Baistrocchi R., Sperimentale Sez.Chim. biol., 1953, 4, 7-10.
18. Sarel Shalom, Tsai Lin, Newman Melvin S., J. Amer.Chem. Soc., 1956, 78, 5420-3.
19. Roberts Donald D., J. Org. Chem., 1964, 29, 2714-7.
20. Johnson S.L., Advances in Physical Organic Chemistry, Edited by V. Gold, Academic Press Inc. (London) Ltd., 1967, 294-7.
21. Pekin Burhan, Fizikokimya Dersleri, Elektrokimya Kimyasal Kinetik ve Kataliz, E.Ü.Fen fak. Baskı İşleri 3.Baskı, 1978, 120-1.
22. Pekin Burhan, Fizikokimya Dersleri, Elektrokimya Kimyasal Kinetik ve Kataliz, E.Ü. Fen Fak. Baskı İşleri,1978, 171.
23. Barrow Gordon M., Physical Chemistry, Fourth Edition , Mc Graw Hill International Book Company, 1983, 681.
24. Pekin Burhan, Fizikokimya Dersleri, Elektrokimya Kimyasal Kinetik ve Kataliz, E.Ü.Fen Fak. Baskı İşleri, Cilt: 3, 1978, 171-8.
25. Quinlan J. E., Amis Edward S., J. Amer. Chem. Soc.,1955, 77, 4187-91.

26. Kanerva Liisa T., Acta. Chem. Scand., 1983, B(37) 755-60.
27. Pekin Burhan, Fizikokimya Dersleri, Elektrokimya Kimyasal Kinetik ve Katiliz, E.Ü. Fen Fak. Baskı İşleri, Cilt: 3, 1978, 219-23.
28. Amis Edward S., Siegel Saul, J. Amer. Chem. Soc., 1950, 72, 674-7.
29. Potts James Edward, Amis Edward S., J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2112-6.
30. Üneri Saadet, Elektrokimya, A.Ü. Basımevi, Cilt: 1, 1988, 40-2.
31. Berkem Ali Rıza, Elektrokimya, İ.Ü. Yayınları, 1984, 136-7.
32. Berkem Ali Rıza, Elektrokimya, İ.Ü. Yayınları, 1984, 49-51.
33. James A.M., Prichard F.E., Pratical Physical Chemistry, Third Edition, Lorgman, Group Limited, 1974, 203-5.
34. Pekin Burhan ve Arkadaşları, Fizikokimya Deneyleri, Cilt: 2, E.Ü. Fen Fak. Baskı İşleri, 1977, 306-7.
35. Janz G.J. Tomkins R.P.T., Noneaqueous Electrolytes Handbook, Volume I, Academic Press New York and London, 1972, 102.
36. Schaleger L.L., Long. F.A., Advances in Physical Organic Chemistry, V:1, Copyright 1963 by Acedemic Prees Inc. London Ltd., 1-3.
37. Matthews G.Peter, Experimental Physical Chemistry, Clarendon Press. Oxford, 1985, 414-5.
38. Svirbely W.J., Weisberg, H.E., J. Amer. Chem. Soc. 1959, 81, 255-63.



ÖZGEÇMİŞ

1966 yılı Havran (Balıkesir) doğumluyum. İlk ve Orta öğrenimimi Havran'da tamamlayıp 1983-84 öğretim yılında U.Ü. Necatibey Eğitim Fakültesinde Lisans eğitimine başladım. 1987 yılında Lisans eğitimimi tamamlayarak Milli Eğitim Bakanlığı'nın açtığı Öğretmenlik İçin Mecburi Yarışma - Yeterlik Sınavını 3. olarak kazanarak Edirne Kız Öğretmen Lisesi'nde 1 yıl öğretmenlik yaptım. U.Ü. Necatibey Eğitim Fakültesi'nin açtığı Araştırma Görevlisi sınavını kazandım. Halen aynı okulda Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktayım.



