

## KI – K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> TEPKİMESİNİN HIZ KATSAYISININ DİFERANSİYEL ABSORBANS ÖLÇÜMÜ YÖNTEMİYLE BULUNMASI

### DETERMINATION OF THE RATE COEFFICIENT OF KI – K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> REACTION BY DIFFERENTIAL ABSORBANCE MEASURING METHOD

A. Seza BAŞTUĞ\* – Nermin SEYREK\*

#### SUMMARY

In this work an experimental method is proposed for the first and pseudo-first-order reactions which are readily followed by uv/visible spectroscopy.

The method is based on the measurement of the differential light absorption,  $\Delta A$ , of the two identical reactions simultaneously which are initialized seperately at different times (time interval :  $\Delta t$ ) in a double-beam spectrophotometer.

The present method was successfully applied to the pseudo-first-order oxidation of KI by K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

#### ÖZET

Bu çalışmada mor-üstü/görünür spektroskopi ile kolaylıkla izlenen birinci- ve yalancı-birinci-dereceden tepkimeler için deneysel bir yöntem önerilmektedir.

Yöntem, ayrı zamanlarda başlatılan (zaman aralığı :  $\Delta t$ ) iki özdeş tepkimenin ışık soğurumu farkı  $\Delta A$  nın çift ışın demetli bir spektrofotometrede eşanlı olarak ölçümüne dayanır.

Sunulan yöntem KI ün K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> tarafından yalancı-birinci-dereceden yükseltgenmesine başarıyla uygulandı.

\* İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Bölümü, Avcılar /İSTANBUL –  
TÜRKİYE.

## GİRİŞ

Bir kimyasal tepkimenin ürünlerinin ışıksal soğurumları girenlerinden (reaktan) daha çok ya da daha az yahut değişik dalga boylarında ise tepkime ışık soğurumu ölçümü ile izlenebilir.

Gerek tek moleküllü birinci-dereceden gerekse çok moleküllü yalancı birinci dereceye indirgenebilen tepkimeler için tepkimenin hızını ve hız katsayısını bulmak üzere uygun bir süre ve sonsuz zamanda bir girenin ya da bir ürünün ışık soğurumlarını ölçmek yeterlidir. Eğer bir girenin soğurumu izleniyorsa ve bunun tepkime bitimindeki değeri sıfır ise, integral hız denklemi,

$$\ln A = -kt + \ln A_0 \quad (1)$$

dir.  $A_0$  ve  $A$  sırasıyla girenin başlangıçtaki ve herhangi bir andaki onsal (decadic) soğurumudur. Eğer bir ürünün (sıklıkla bir giren için de geçerlidir) soğurumu gözlemleniyorsa denklem,

$$\ln(A_\infty - A) = -kt + \ln(A_\infty - A_0) \quad (2)$$

dır.  $A_0$ ,  $A$  ve  $A_\infty$  ürünün başlangıçtaki, herhangi bir andaki ve sonsuz zamandaki onsal soğurumlarıdır. Bu iki durumdan ilkinde deneysel uygulama hem ölçümleri ve hemde hesaplamaları bakımından oldukça kolaydır. ikincisinde ise izlenen niceliğin sonsuz zamandaki ölçümü zorluklar çıkarır (1). Hesaplamalarda sonuçların belirsizliği görece büyük olur. Bu olumsuzluklardan kurtulmak için ölçülen niceliğin sonsuz zamandaki (ve de başlangıçtaki) değerini gerektirmeyen bir kaç kızı katsayısı hesaplama yöntemi önerilmiştir (1 - 5). Bunlardan birisi Guggenheim'inkidir (2). Onun türettiği denklem onsal soğuruma göre yazılırsa,

$$\ln(A_{t+\Delta t} - A_t) = -kt + D \quad (3)$$

denklemi elde edilir. Deneysel uygulamada  $A$  eşit zaman aralıklarında ölçülerek değişmez bir  $\Delta t$  süresi için veriler iki takıma ayrılır ve (3) denklemine göre çeşitli yollardan hız katsayısı bulunur.

Guggenheim Yönteminde  $A_{t+\Delta t}$  ve  $A_t$  nicelikleri ayrı ayrı ölçülmekte olup hız katsayısı hesaplanırken birbirinden çıkartılmaktadır. Oysa  $\Delta A = (A_{t+\Delta t} - A_t)$  nin sayısal değerinin doğrudan ölçülmesi hem deneysel uygulamada ve hemde hesaplamada kolaylıklar sağlayacaktır. Bu çalışmada doğrudan  $\Delta A$  nın ölçülebildiği deneysel bir yöntem önerilmektedir (6).

Sunulan yöntemin deneysel uygulaması için örnek olarak seçilen tepkime çok eskiden beri çalışılmakta olan iyodür ve peroksodisülfat iyonları arasındaki tepkimedir (7 – 19). Denkleştirilmiş (stokiyometrik) denklemi



olan tepkimenin iki terimli bir hız kanununa uyduğu ortaya konmuştur (20).

$$d[I_2]/dt = k_1 [S_2O_8^{2-}] [I^-] + k_2 [S_2O_8^{2-}] [I_3^-] \quad (4)$$

Denklemin ikinci terimindeki  $I_3^-$  iyonu



dengesiyle oluşur.

Yukarıdaki iki tane ikinci dereceli hız denkleminin çözüm denklemini türetmek kolay olmadığından tepkimenin girenlerinden birisinin aşırısı kullanılarak (ya da bir başka yolla derişimi değişmez tutularak) yalancı-birinci-dereceye indirgenip izlenebilir (15).

Bu çalışmada  $[KI]_0 \cong 100x [K_2S_2O_8]_0$  alınarak 4 denkleminin ikinci terimi oldukça küçük kaldığından göz önüne alınmadı, tepkime süresince  $[I^-]$  de çok az değiştiği için  $k = k_1 [I^-]$  alındı. Bu durumda hız denklemini:

$$d[I_2]/dt = k [S_2O_8^{2-}]$$

olur.

## DENEYSEL BÖLÜM

Seçilen tepkime ile çalışma yapmanın görece zorlukları vardır. Bunların en önemlisi değişmez tutulan koşullara karşın tepkimenin hızının değişmesine neden olan giderilmesi güç çeşitli kirliliklerdir. Bu yüzden aynı koşullarda yapılan çalışmalar değişik sonuçlar verebilmektedir. Ancak bu zorluk olabildiğince temiz çalışarak ve çok sayıda yinlemelerle aşılabilmektedir (20).

Doğrudan  $\Delta A$  ölçümü için çift ışın demetli spektrofotometreler uygundur. Belirli bir  $\Delta t$  süre aralıkla eş koşullarda başlatılan iki tepkimedenden biri "örnek" öteki "karşılaştırma" (referans) olarak

kullanılırsa spektrofotometrenin göstergesinde her an  $\Delta A$  değeri izlenebilir. iki tepkimenin tümüyle özdeş olmasını sağlamak güçlük çıkarsa da titiz bu çalışmayla üstesinden gelinebilmektedir.

Her deney için tepkimenin yarılanma süresine (21) göre ve 15 – 20 ölçüm elde edilmesine olanak verecek biçimde belirlenen zaman aralıklarında (dakikada bir)  $\Delta A$  değerleri okundu.  $\Delta A$  nın sayısal değerlerindeki bağlı yanılmanın küçük kalması amacıyla uygun derişimlerin ve dalga boyunun seçimi için ön denemeler yapıldı.

Deneylerde Perkin Elmer ve Shimadzu spektrofotometreleri kullanıldı. Bunlardan Perkin Elmer'de soğurum değerleri göstergeden okundu. Shimadzu 2100 S aygıtı bilgisayarlı olup yazıcısından istenen grafikler ve hesaplamalar doğrudan alınabilmektedir. Bunun bir örneği Şekil – 3 de gösterilmiştir.

$I_3^-$  iyonu, 287 ve 353 nm lerde soğurum tepeleri gösterir (17). Bu çalışmada seçilen derişimler için diferansiyel spektrumun soğurum tepesi 450 nm dolayındadır. Deneylerde  $\Delta A$  ölçümleri bu dalga boyunda yapıldı. Tepkimenin içinde gerçekleştirildiği kapların ışık yolu 10 mm,  $K_2S_2O_8$  ve KI nın tepkime kabındaki derişimleri sırasıyla  $2,0 \times 10^{-3}$  ve  $2,0 \times 10^{-1}$  mol/L dir (iyonsal kuvvet : 0,21 mol/L). 17,5 °C den 25,0 ( $\pm$  0,1) °C'a dek çeşitli sıcaklıklarda deneyler yapıldı.

Kullanılan kimyasallar ; Merck (5090) potasyum peroksodisülfat ve Merck (5040) potasyum iyodürdür. Çözeltilerin hazırlanmasında ve kapların son yıkamalarında iletkenliği 1,5  $\mu S$  olan iki kez damıtılmış su kullanıldı. Tepkimelerin içinde gerçekleştirildiği kuvetler önce  $K_2Cr_2O_7$  –  $HNO_3$  yıkama çözeltisi ile temizlendiler sonra bol damıtık su ile durulanıp propanon ile çalkalanarak kurutuldular.

Bu çalışmada sunulan yöntem ile yapılan deneylerde tepkimeler için gereken çözeltiler (0,4 mol/L KI ve 0,004 mol/L  $K_2S_2O_8$ ), tepkime kapları ve spektrofotometre kuvetleri değişmez sıcaklıklı özel bir yuvaya yerleştirildiler. Sıcaklık dengesi için beklendikten sonra "örnek" tepkime, iki çözeltiden 5,0'er mL tepkime kabında hızla (yaklaşık 2 saniye içinde) karıştırılarak başlatıldı. Çalkalama yapıldıktan sonra tepkime çözeltisi "örnek" kuvetine aktarılarak değişmez sıcaklıklı yuvaya yerleştirildi. Seçilen  $\Delta t$  süresi (120, 180, 240 ve 300 saniye) geçince "karşılaştırma" tepkimesi aynı biçimde başlatıldı. İki dakika sonra her iki kuvette sıcaklığı aynı tutulan spektrofotometredeki odacıklarına yerleştirilerek dakikada bir  $\Delta A$  değerleri okundu.

$\Delta A$  ölçümü yöntemi ile karşılaştırmak amacıyla tepkime ayrıca geleneksel yöntemle de (bir tek tepkimenin soğurumunu ölçerek) izlendi. Bunun için "örnek" küvetine yukarda anlatılanlarla aynı koşullarda tepkime çözeltisi kondu "karşılaştırma" küvetinde ise yalnızca 0,2 mol/L KI çözeltisi bulunmaktaydı. 450 nm dalga boyunda tepkime başlatıldıktan hemen sonra (1 – 2 dakika içinde) soğurum ölçümlerinin (A) ölçek dışına taşması nedeniyle dalga boyu 500 nm olarak alındı. Sıcaklık yine  $25,0 \pm 0,1$  °C idi.

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

$\Delta A$  ölçümü yöntemiyle yapılan deneylerde  $\Delta A$  değerleri spektrofotometrenin derişim modunda, çarpan 1000 alınarak elde edilen değerler olup anlamlı rakam sayısı soğurum modunda okunandan bir fazladır. Süre,  $t$  değerleri ise 1/600 dakika ölçek birimli bir kronometreyle saptanmış olup anlamlı rakamlar 1/100 dakikaya değin alındılar. Çoğu kinetik çalışmada olduğu gibi süre öteki değışkene göre çok daha kesin ölçüldüğünden raslantısal yanılığ taşımadığı varsayıldı.

Hız katsayıları  $agırlık = \Delta A^2$  seçilerek uygulanan ağırlıklı en küçük kareler yöntemine göre bulundu. Ağırlık olarak  $\Delta A^2$  nin seçilmesinin nedeni; sapmaların öteki ağırlıklandırma yöntemlerine göre sıfır dolayında daha raslantısal dağılımları ve  $\Delta A$  nın standart sapmasının  $\Delta A$  dan bağımsız olmasıdır (22).

$\Delta A$  ölçümü ile yapılan deneylerden birinin verileriyle çizilen Şekil – 1 deki grafik verilerin

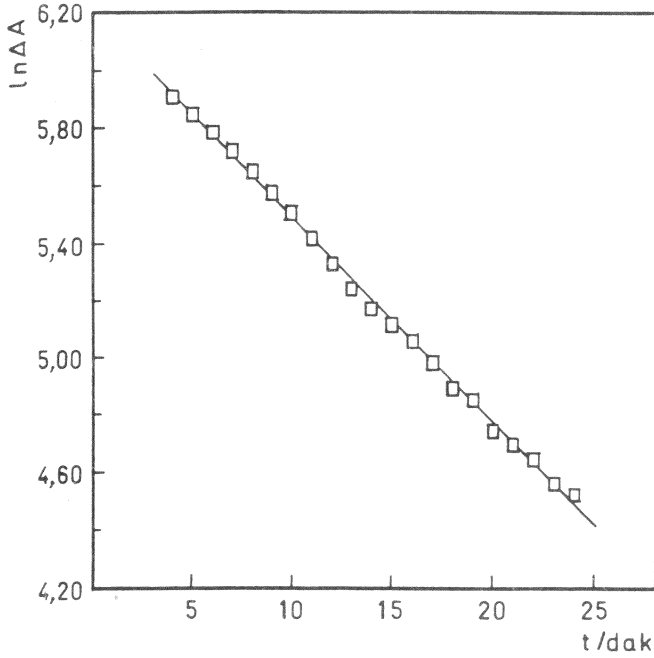
$$\ln \Delta A = -kt + D$$

denkleminin uyumunun doğruluğunu göstermektedir.

Değişik  $\Delta t$  değerleri için hesaplanan hız katsayılarının ve standart yanılıklarının değerleri Çizelge – I de gösterildi.

Çizelge – II de değişik  $\Delta t$  değerlerine göre oluşturulan grupların ortalama hız katsayıları ve tüm kümenin ortalama hız katsayısı görülmektedir.

Hız katsayılarının aralarında anlamlı bir ayırım olmadığı F – testi (22) ile saptandı : 0,05 düzeyinde, serbestlik dereceleri 2 ve 3 için  $F = 9,552$  kritik değerine (23) karşılık hesapla bulunan sayı 0,339 dur.



Şekil - 1 :  $\Delta A$  ölçümü yöntemiyle yapılan deneylerden birinin verileri ile çizilen grafik.  
(ağırlık = 1)

Bu durumda hız katsayısının en iyi değeri :

$$\bar{k} = 1,279 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Hız katsayısının en iyi değerinin standart yanılıgı için en iyi kestirim :

$$s(\bar{k}) = 3,524 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Çizelge - I : Hız katsayılarının *ağırlık* =  $\Delta A^2$  seçilerek hesaplanan değerleri ve standart yanılıgıları.

Deney No	$\Delta t/s$	$10^3 k/s^{-1}$	$10^3 s(k) / s^{-1}$
1	180	1,192	0,006
2	180	1,369	0,007
3	180	1,268	0,011
4	240	1,288	0,010
5	240	1,317	0,006
6	120	1,201	0,012

Çizelge – II : Grupların ve bütün kümenin ortalama hız katsayıları.

Grup	$\Delta t/s$	$10^3 \bar{k}/s^{-1}$	$10^3 s(\bar{k})/s^{-1}$
1	180	1,270	
2	240	1,309	1,279
3	120	1,201	

olarak bulundu.

Hız katsayısı için % 95 güven sınırları ise, Student Çarpanı (23)  $t(3:0,05) = 3,182$  olmak üzere;

$$\begin{aligned} & (1,279 \pm 3,182 \times 0,03524) \times 10^{-3} s^{-1} \\ & = (1,279 \pm 0,112) \times 10^{-3} s^{-1} \\ & \cong (1,28 \pm 0,11) \times 10^{-3} s^{-1} \end{aligned}$$

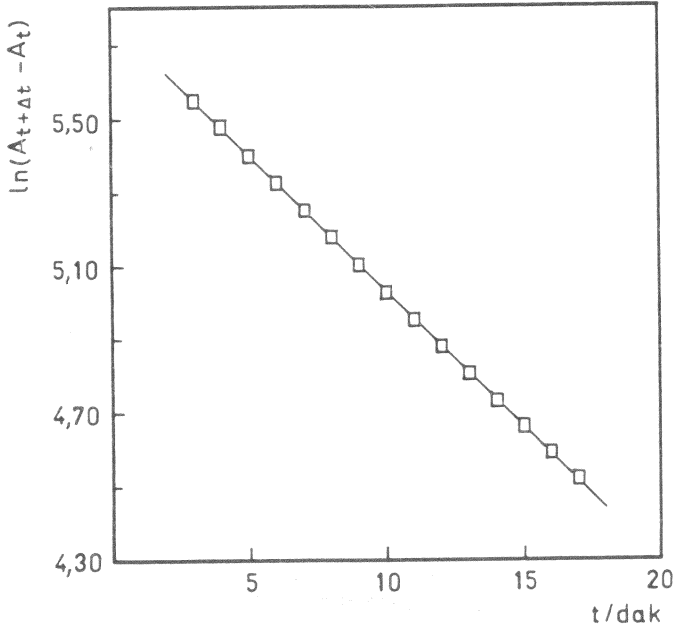
olarak hesaplandı. Tepkimeyi yalancı-birinci-derece olarak "saat tepkimesi" yöntemiyle izleyen Shurvell 25 °C da iyonsal kuvvet 0,224 mol/L iken  $k = 1,21 \times 10^{-3} s^{-1}$  bulmuştur (15).

Geleneksel yöntemle (A ölçümü ile) yapılan deneylerde sonuçlar Guggenheim Yöntemine göre hesaplanmıştır. Bu deneylerden birinin verileriyle çizilen grafik Şekil – 2 dedir.  $\Delta A$  ölçümü yöntemiyle uyum açısından geleneksel yöntem ile yapılan deneylerin hesaplarında da ağırlıklı en küçük kareler yöntemi kullanılmıştır. Seçilen ağırlık  $(A_{t+\Delta t} - A_t)^2$  dir. Geleneksel yöntem ile yapılan dört deneyin toplu sonuçları Çizelge – III de verildi.

Çizelge – III : Geleneksel yöntem ile yapılan deneylerin Guggenheim yöntemine göre hesaplanan hız katsayıları ve standart yanılırları [ağırlık =  $(A_{t+\Delta t} - A_t)^2$  dir].

Deney No	$10^3 k/s^{-1}$	$10^3 s(k)/s^{-1}$
1	1,206	0,002
2	1,222	0,004
3	1,220	0,004
4	1,201	0,004

Geleneksel yöntem (A ölçümü) ile bu çalışmada sunulan  $\Delta A$  ölçümü yöntemi arasında bir ayrım olup olmadığı F-testi ile bulunur.  $\Delta A$  ölçümü yöntemiyle bulunan ve aralarında bir ayrım olmadığı belirlenen altı hız katsayısı ile geleneksel yöntemle bulunan ve birbirine çok yakın değerler taşıyan dört hız katsayısından oluşan iki küme karşılaştırıldığında % 95 olasılıkla 5 ve 3 serbestlik derecesi için  $F = 9,0135$  kritik değerine karşılık hesaplanan değer 6,468 dir. Bu durumda iki yöntemin aynı sonucu verdiği söylenebilir. Bir başka deyişle  $k$  nın iki ayrı yöntemde  $1,28 \times 10^{-3}$  ve  $1,21 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  değerlerini alması anlamlı bir ayrım değildir.



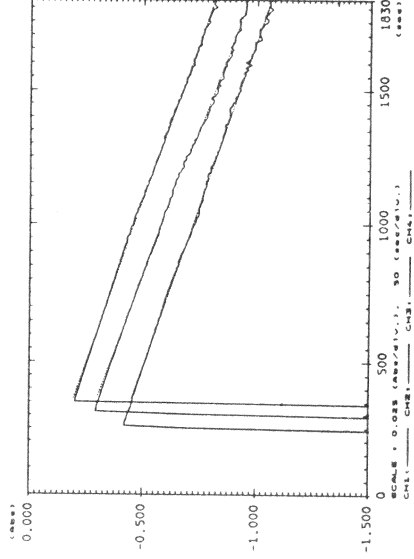
Şekil - 2 : Geleneksel yöntem ile yapılan deneylerden birinin verileri ile çizilen grafik.

Çizelge - IV Shimadzu spektrofometresinde değişik sıcaklıklarda elde edilen sonuçları göstermektedir. Aygıtın "Kinetic Program" ı ile bilgisayarından alınan sonuç raporlarından bir örnek Şekil - 3 de verildi.



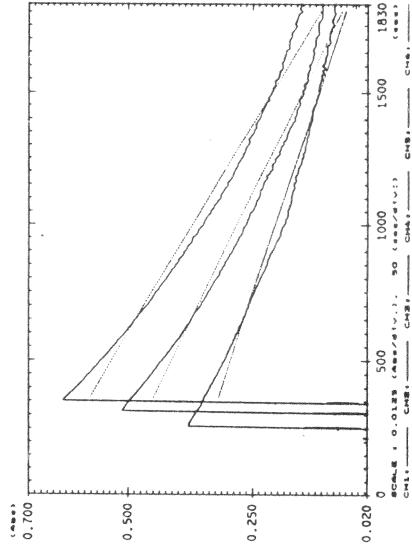
TITLE : KI\_PS REACTION DATE : 26/12/1990  
 SAMPLE : 003  
 CH1 : CH2 : KI\_PS df:290 CH3 : KI\_PS df:240  
 CH4 : KI\_PS df:180 CH5 : CH6 :  
 Wave L : 450.0 nm SLIT : 1.0 nm OPERATOR : SENEK4

	START sec	END sec	START mabs	END mabs	mabs/min	FACTOR	COR. FACTOR	V RESULT	SD. mabs
1									
2	360	1800	-202.9	-25.3	-25.3	1000	-0.038	0.9714	5.59
3	360	1800	-306.1	-27.5	-27.5	1000	-0.038	1.0535	7.93
4	360	1800	-456.9	-25.0	-25.0	1000	-0.038	0.9583	6.51
5									
6									



TITLE : KI\_PS REACTION DATE : 26/12/1990  
 SAMPLE : 003  
 CH1 : CH2 : KI\_PS df:290 CH3 : KI\_PS df:240  
 CH4 : KI\_PS df:180 CH5 : CH6 :  
 Wave L : 450.0 nm SLIT : 1.0 nm OPERATOR : SENEK4

	START sec	END sec	START mabs	END mabs	mabs/min	FACTOR	COR. FACTOR	V RESULT	SD. mabs
1									
2	360	1800	627.3	-19.4	-19.4	1000	1.000	-19.399	20.63
3	360	1800	494.0	-15.8	-15.8	1000	1.000	-15.810	17.96
4	360	1800	349.2	-10.7	-10.7	1000	1.000	-10.690	12.64
5								*****	*****
6								*****	*****



Şekil - 3 : Shimadzu 2100 S aygıtından alınan üç ayrı deneyin sonuçları. Sağdaki veriler ve grafik logaritmik olup "V RESULT" sütunundaki sayılar  $10^3/k/s^{-1}$  in değerleridir.

**Çizelge – IV :  $\Delta A$  ölçümü yöntemiyle Shimadzu spektrofotometresinde yapılan deneylerin sonuçları.**

Deney No	T/°C	$\Delta t/s$	$10^3 k / s^{-1}$
1	17,4	180	0,690
2	17,4	180	0,727
3	17,4	180	0,971
4	21,9	300	0,971
5	21,9	240	1,054
6	21,9	180	0,958

Çizelge – IV deki verilerden tepkimenin etkinleşme enerjisi yaklaşık olarak 53,5 kJ/mol bulunur. Kaynaklarda bu nicelik için verilen değerler 53,1 ve 52,7 kJ/mol dür [14, 15].

Sonuç olarak bu çalışmada önerilen deneysel yöntem  $\Delta A$  ölçümünü sağlayan iki ayrı tepkimenin tümüyle özdeş olması gerekliliği gibi bir güçlük taşımamasına karşın aşağıda sıralanan kolaylıkları sağlar :

- İzlenen niceliğin ( $\Delta A$ ) sonsuz zamandaki değerini belirlemeye gerek yoktur.
- Deney geleneksel yöntemle göre daha kısa sürede bitirilebilir.
- Ölçülen niceliğin bağıl yanlılığı görece daha küçük kılınabilir.
- Bağımsız değişken süre olduğu için hesaplamalar Swinbourne ve Mangelsdorf (5, 2) yöntemlerine göre daha doğru sonuçlar verir ve daha kısa süre alır.
- Deneysel uygulama oldukça kolay olup bilgisayarlı aygıtlardan başka bir işleme gerek kalmaksızın tüm sonuçlar alınabilmektedir.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde Shimadzu 2100 S spektrofotometrelerini kullanmamıza olanak sağlayan Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi'nin değerli öğretim üyeleri Sayın Emre Dölen ve Sayın Mürşit Pekin'e teşekkürlerimizi sunarız.

## REFERANSLAR

1. Swinbourne, E. S. : *J. Chem. Soc.*, 2371 – 2372 (1960).
2. Guggenheim, E. A. : *Phil. Mag.*, **2**, 538 – 543 (1926).
3. Mangelsdorf, P.C. : *J. Appl. Phys.*, **30**, 442 – 443 (1959).
4. Roseveare, W. E. : *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1651 – 1661 (1931).
5. Sturtevant, J. M. : *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 699 – 702 (1937).
6. Baştuğ, A. S., Seyrek, N. : *Chim. Acta Turc.*, **19** (1991) baskıda.
7. Jette, E., King, C. V. : *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1034 – 1047 (1929).
8. King, C. V., Jette, E. : *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1048 – 1057 (1929).
9. Knudsen, O. M., King, C. V. : *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 687 – 691 (1938).
10. Amis, E. S., Potts, J. E. : *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2883 – 2887 (1941).
11. Howells, W. J. : *J. Chem. Soc.*, 463 – 466 (1939).
12. Howells, W. J. : *J. Chem. Soc.*, 641 – 645 (1941).
13. Howells, W. J. : *J. Chem. Soc.*, 5844 – 5848 (1964).
14. House, D. A. : *Chem. Rev.*, **62**, 197 – 198 (1962).
15. Shurvell, H. F. : *J. Chem. Educ.*, **43**, 555 – 556 (1966).
16. Julien, L. M. : *J. Chem. Educ.*, **61**, 826 – 827 (1984).
17. Elias, H., Zipp, A. P. : *J. Chem. Educ.*, **65**, 737 – 739 (1988).
18. Pekin, B., Erdin, N., Temizer, A., Utku, Ö., Kalaycıoğlu, G. : *Fizikokimya Deneyleri*. Ege Üniversitesi Matbaası, İzmir, 1969.
19. Matthews, G. P. : *Experimental Physical Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1985.
20. Bamford, C. H., Tipper, C. F. : *Comprehensive Chemical Kinetics* 6. Elsevier, Amsterdam, 1972.
21. Hawes, B. W. V., Davies, N. H. : *Calculations in Physical Chemistry*, J. Wiley & Sons Inc., New York, 1962.
22. Bamford, C. H., Tipper, C. F. : *Comprehensive Chemical Kinetics* 1. Elsevier, Amsterdam, 1969.
23. Bennett, C. A., Franklin, N. L. : *Statistical Analysis in Chemistry and Chemical Industry*. 5th prn., John Wiley & Sons, New York, 1967.