

HAFTA-11

UYGULAMA (Radikalik Katılma Polimerizasyonu)

1. Benzoil peroksite 49 °C da toluen içerisinde bozunma hız sabiti $6,0 \times 10^{-7} \text{ 1/s}$ dir. 0,01 mol/L benzoil peroksitle başlatılan polimerizasyonun ilk 20 dakikasında başlatıcının bozunmasıyla kaç mol serbest radikal oluşur?

Yanıt: $\ln[I] = \ln[I]_0 - k_d t = \ln(0,01) - (6,0 \times 10^{-7}) \times (20 \times 60) = -4,60589$

$$[I] = \text{anti} \ln(-4,60589) = 0,009993 \text{ mol/L}$$

$$[I]_0 - [I] = 0,01 - 0,009993 = 0,000007 \text{ mol/L}$$

$$2 \times 0,000007 = 0,000017 \text{ mol/L}$$

2. Bir radikalik katılma polimerizasyonu 2 mol stiren ve 0,001 mol başlatıcı alınarak başlatılmıştır. Başlatıcıdan oluşan radikallerin tamamının bir zincir başlattığını varsayarak birleşerek ve ayrı-ayrı sonlanmada elde edilecek polimerin mol kütlesi ne olur, hesaplayınız ($M_{\text{stiren}}=104 \text{ g/mol}$).

Yanıt:

$$\frac{208}{2 \times 0,001 \times N_A}$$

$$\frac{208}{2 \times 0,001 \times N_A} N_A = \frac{208}{2 \times 0,001} = 104 \text{ 000}$$

$$\text{mol kütlesi } 2 \times 104 \text{ 000} = 208 \text{ 000}$$

3. 25 mL stiren ve toluenden oluşan karışım üzerine benzoil peroksit katılmış ve çözelti ısıtılarak polimerizasyon başlatılmıştır. Ortamda 7 dakika sonra 0,1 gram polistiren olduğu gözlemlendiğine göre polimerizasyon hızını hesaplayınız ($M_{\text{stiren}}=104 \text{ g/mol}$).

Yanıt:

$$r_p = -\frac{\Delta[M]}{\Delta t} = -\left(\frac{[M]_2 - [M]_1}{t_2 - t_1}\right)$$

$$= \frac{0,1/104}{7} \times \frac{1000}{25} = 1,37 \times 10^{-4} \text{ mol/L dk} = 2,23 \times 10^{-6} \text{ mol/L s}$$

4. Azobisizobütironitrille başlatılan radikalik polimerizasyonda başlatıcı derişimi değiştirilerek polimerizasyon hızları ölçülmüş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Polimerizasyon hızı başlatıcı derişimine hangi bireysel dereceyle bağlıdır?

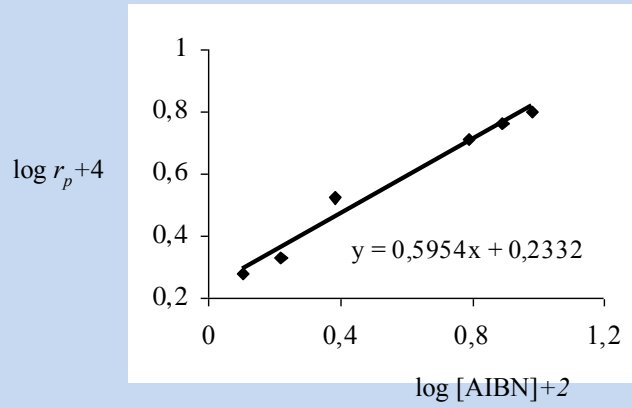
AIBN derişimi x 10 ² (mol/L)	r _p x 10 ⁴ (mol/L s)
9,55	6,35
7,76	5,75
6,17	5,15
2,40	3,31
1,66	2,15
1,26	1,91

Yanıt: $r_p = k[M]^\alpha [I]^\beta$

$$\log r_p = \log(k[M]^\alpha) + \beta \log [I]$$

AIBN derişimi x 10 ² (mol/L)	log [AIBN]	log [AIBN]+2
9,55	-1,02	0,98
7,76	-1,11	0,89
6,17	-1,21	0,79
2,40	-1,62	0,38
1,66	-1,78	0,22
1,26	-1,90	0,10

$r_p \times 10^4$ (mol/L s)	$\log r_p$	$\log r_p + 4$
6,35	-3,20	0,80
5,75	-3,24	0,76
5,15	-3,29	0,71
3,31	-3,48	0,52
2,15	-3,67	0,33
1,91	-3,72	0,28



5. Radikalik katılma polimerizasyonunda kullanılan bir başlatıcının yarılanma süresi 18 saat ise polimerizasyonun 2. saatinde ortamda ne kadar başlatıcı kalır (% olarak), hesaplayınız.

Yanıt:

$$k_d = \frac{0,693}{t_{1/2}} = \frac{0,693}{18 \times 60 \times 60} = 1,1 \times 10^{-5} \text{ 1/s}$$

$$\ln[I] = \ln[I]_0 - k_d t = \ln(100) - (1,1 \times 10^{-5})(2 \times 60 \times 60) = 4,53$$

$$[I] = \text{anti} \ln(4,53) = 93$$

6. Asetil peroksitin ksilen içerisinde bozunma hız sabiti 80 °C da $1,53 \times 10^{-4}$ 1/s dir. Bozunma aktivasyon enerjisi 31,3 kcal/mol olduğuna göre asetil peroksitin 40 °C daki bozunma hız sabitini bulunuz.

Yanıt:

$$\ln \frac{1,53 \times 10^{-4}}{k_1} = \frac{31,3}{1,99} \left(\frac{353 - 313}{353 \times 313} \right)$$

$$\ln \frac{1,53 \times 10^{-4}}{k_1} = 0,005694$$

$$\ln k_1 = \ln(1,53 \times 10^{-4}) - 0,005694 = -8,78507$$

$$k_1 = 1,52 \times 10^{-4} \text{ 1/s}$$

7. Bir tepkimenin deneyle belirlenen hız sabiti (k), tepkime mekanizmasında yer alan bazı tepkimelerin hız sabitlerine (k_1, k_2, k_3) aşağıdaki gibi bağlıdır.

$$k = k_1^2 \left(\frac{k_3}{k_2} \right)^{1/2}$$

Tepkimelerin aktivasyon enerjileri,

$$E_1=6 \text{ kcal/mol}$$

$$E_2=30 \text{ kcal/mol}$$

$$E_3=4 \text{ kcal/mol}$$

şeklinde olduğuna göre, incelenen tepkimenin hızının sıcaklığın artırılmasından nasıl etkileneceğini yorumlayınız.

Yanıt:

$$k = k_1^2 \left(\frac{k_3}{k_2} \right)^{1/2} = \left(A_1 e^{-E_1/RT} \right)^2 \left(\frac{A_3 e^{-E_3/RT}}{A_2 e^{-E_2/RT}} \right)^{1/2}$$

$$k = k_1^2 \left(\frac{k_3}{k_2} \right)^{1/2} = \left(A_1^4 \times \frac{A_3}{A_2} \right)^{1/2} e^{-\left(2E_1 + \frac{E_3}{2} - \frac{E_2}{2} \right) / RT}$$

$$E = 2E_1 + \frac{E_3}{2} - \frac{E_2}{2}$$

$$E = 2E_1 + \frac{E_3}{2} - \frac{E_2}{2} = (2 \times 6) + \frac{4}{2} - \frac{30}{2} = -1 \text{ kcal/mol}$$

8. Bir radikalik katılma polimerizasyonunun hızı, aynı derişimler kullanılarak iki ayrı sıcaklıkta ölçülmüş ve 50 °C da $6,7 \times 10^{-5}$ mol/L s ve 70 °C da $3,8 \times 10^{-4}$ mol/L s hız verileri elde edilmiştir. Polimerizasyonun görünen aktivasyon enerjisini bulunuz.

Yanıt: $r_{p1} = k_1[\text{I}]^{1/2} [\text{M}]$

$$r_{p2} = k_2[\text{I}]^{1/2} [\text{M}]$$

$$\frac{r_{p2}}{r_{p1}} = \frac{k_2}{k_1}$$

$$\ln \frac{3,8 \times 10^{-4}}{6,7 \times 10^{-5}} = \frac{E_a}{1,99} \left(\frac{343 - 323}{343 \times 323} \right)$$

$$E_a = 1,93 \times 10^4 \text{ cal/mol} = 19,3 \text{ kcal/mol}$$