

**Farklı Yükseltgenme Basamağına Sahip Bazı Kalay
Tuzlarının Termal Bozunma Reaksiyonlarının Kinetik ve
Termodinamik Olarak İncelenmesi**

Program Kodu: 1002

Proje No: 212T241

Proje Yürütücüsü:
Yrd.Doç.Dr. Gülbanu Koyundereli ÇILGI

Bursiyerler:
Tuncay Balkaya
Tuğba Soğancı

TEMMUZ 2014
DENİZLİ

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, farklı yükseltgenme basamağına sahip metal asetat tuzlarının azot ve oksijen atmosferi koşullarındaki termal davranışları incelenmiş, gerçekleşen reaksiyonlar belirlenmiştir. Her bir reaksiyon önce modelden bağımsız bir şekilde incelenmiş aktivasyon enerjisi-bozunma kesri değişim grafikleri hazırlanmıştır. Daha sonra reaksiyonda etkin model araştırılmış, model denklemin belirlenmesinin ardından aktiflenmiş komplekse ait termodinamik ait parametreler hesaplanmıştır.

Bu çalışmamı, 2112T241 nolu Hızlı Destek Projesi ile destekleyen TÜBİTAK'a çok teşekkür eder, en derin saygılarımı sunarım.

Dr.Gülbanu Koyundereli ÇILGI

Proje Yürütücüsü

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	xi
ABSTRACT.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ-TEORİK BİLGİLER	3
2.1 Termogravimetri Yöntemi.....	3
2.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Yöntemleri.....	6
2.3 Termogravimetri Yöntemi İle Katı Faz Tepkime Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması	9
2.3.1 Flynn Wall Ozawa (FWO) Yöntemi.....	10
2.3.2 Kissinger Akahira Sunose (KAS) Yöntemi	13
2.4 Katı Faz Tepkime Modelleri	15
2.4.1 Çekirdeklenme Modeli	16
2.4.2 Alan-Hacim Azalması Modelleri	19
2.4.3 Difüzyon Modelleri.....	19
2.4.4 Reaksiyon Mertebesine Dayalı Modeller	20
3. DENEYSEL BÖLÜM	21
3.1 Kullanılan Uranyum Tuzlarının Eldesi.....	21
3.2 Termal Analiz Ölçümlerinin Gerçekleştirilmesi	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	22
4.1 Kurşun Asetat Trihidrat.....	22
4.1.1 Kurşun Asetat Trihidratın Termal Analizi	22
4.1.2 Kurşun Asetat Trihidratın Kinetik Analizi.....	27
4.2 Kalay (II) Asetat	44
4.2.1 Kalay (II) Asetatın Termal Analizi.....	44

4.2.2 Kalay (II) Asetatın Kinetik Analizi	47
4.3 Çinko Asetat Dihidrat	54
4.3.1 Çinko Asetat Dihidratın Termal Analizi.....	54
4.3.2 Çinko Asetat Dihidratın Kinetik Analizi	56
5. ÖNERİLER	65
6. KAYNAKLAR.....	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1. Yaygın kullanılan termogravimetri yöntem diyagramları a. İzotermal TG b. Quasi İzotermal TG c. Dinamik TG	4
Şekil 2. Simultane TG ve DTG eğrisi.....	5
Şekil 3. Farklı örneklerle ait simultane TG ve DTG diyagramları.....	6
Şekil 4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazı.....	7
Şekil 5. Karakteristik bir DTA diyagramı	8
Şekil 6. Karşılaştırmalı DSC (a) - DTA (b) yöntem ve eğrileri	8
Şekil 7. Çekirdeklenme modellerine uyan bir reaksiyon için teorik olarak gözlenen reaksiyon süresi-bozunma kesri grafiği	17
Şekil 8. $[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ bileşiğinin dehidrasyonu sırasında çekilmiş elektron mikroskopu fotoğrafları.....	18
Şekil 9. Hacim azalması (R_3) ve alan azalması (R_2) modellerine uyan bir reaksiyon için teorik olarak gözlenen reaksiyon süresi-bozunma kesri grafiği.....	19
Şekil 10. Kurşun asetat trihidratın azot atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları.....	22
Şekil 11. Kurşun asetat trihidratın oksijen atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları.....	22
Şekil 12. Kurşun asetat trihidratın azot atmosferinde gerçekleştirilen termal bozundurma işlemi sonucu elde edilen atığa ait X-Ray toz kırınım deseni	25
Şekil 13. Kurşun asetat trihidratın oksijen atmosferinde gerçekleştirilen termal bozundurma işlemi sonucu elde edilen atığa ait X-Ray toz kırınım deseni	26
Şekil 14. Azot (sol) ve Oksijen (sağ) ortamlarında kurşun asetat trihidrat tuzunun tüm dehidrasyon reaksiyonu için E_a - α değişim grafiği	28
Şekil 15. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi	29
Şekil 16. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için en uyumlu model denklemin (A_2) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikler.....	30
Şekil 17. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi	32

Şekil 18. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: A_4 , oksijen: A_3) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri	34
Şekil 19. Azot (sol) ve Oksijen (sağ) ortamlarında kurşun asetat trihidrat tuzunun tüm bozunma reaksiyonu için $E_a-\alpha$ değişim grafiği	36
Şekil 20. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin bozunma kesri ile değişimi	36
Şekil 21. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için en uyumlu model denklemin ($A_{1.5}$) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikler	38
Şekil 22. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi	39
Şekil 23. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: $A_{1.5}$, oksijen: A_3) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri	41
Şekil 24. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi	42
Şekil 25. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için en uyumlu model denklemin ($A_{1.5}$) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikler	43
Şekil 26. Kalay (II) asetatın azot atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları	45
Şekil 27. Kalay (II) asetatın oksijen atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları	45
Şekil 28. Kalay (II) asetatın azot atmosferinde gerçekleştirilen termal bozundurma işlemi sonucu elde edilen atığa ait X-Ray toz kırınım deseni.....	46
Şekil 29. Kalay (II) asetatın oksijen atmosferinde gerçekleştirilen termal bozundurma işlemi sonucu elde edilen atığa ait X-Ray toz kırınım deseni.....	46
Şekil 30. Azot ortamında kalay (II) asetat tuzunun bozunma reaksiyonu için $E_a-\alpha$ değişim grafiği.....	48
Şekil 31. Kalay (II) asetat tuzunun azot ortamındaki bozunma reaksiyonu için en uyumlu model denklemin (D_1) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri	49
Şekil 32. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzunun tüm bozunma reaksiyonu için $E_a-\alpha$ değişim grafiği.....	51
Şekil 33. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzunun bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için $E_a-\alpha$ değişim grafiği.....	51

Şekil 34. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzunun bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için en uyumlu model denklemlerin (sırasıyla $A_{1.5}$ ve A_3) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri	53
Şekil 35. Çinko asetat dihidratın azot atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları	55
Şekil 36. Çinko asetat dihidratın oksijen atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları.....	55
Şekil 37. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi	57
Şekil 38. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: A_2 , oksijen: $A_{1.5}$) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri	59
Şekil 39. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait süblimleşme reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi	61
Şekil 40. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait süblimeşme reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: R_3 , oksijen: R_{12}) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri	63

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 1. Farklı termal analiz teknikleri.....	3
Tablo 2. Kurşun asetat trihidrat tuzunun dehidrasyon reaksiyonları için farklı ortam ve ısıtma hızındaki termal analiz bulguları	24
Tablo 3. Kurşun asetat trihidrat tuzunun bozunma reaksiyonları için farklı ortam ve ısıtma hızındaki termal analiz bulguları	27
Tablo 4. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri.....	29
Tablo 5. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri	31
Tablo 6. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için uyumlu model denklemin (A_2) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler.....	31
Tablo 7. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri.....	33
Tablo 8. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri	34
Tablo 9. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: A_4 , oksijen: A_3) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler	35
Tablo 10. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri.....	37
Tablo 11. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri.....	38
Tablo 12. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için uyumlu model denklemin ($A_{1.5}$) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler.....	39
Tablo 13. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri.....	40
Tablo 14. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri.....	41
Tablo 15. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: $A_{1.5}$, oksijen: A_3) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler	42

Tablo 16. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri	43
Tablo 17. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri	44
Tablo 18. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için uyumlu model denklemin (A_2) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler	44
Tablo 19. Kalay (II) asetat tuzunun bozunma reaksiyonları için farklı ortam ve ısıtma hızındaki termal analiz bulguları	47
Tablo 20. Kalay (II) asetat tuzunun azot ortamındaki bozunma reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri	49
Tablo 21. Kalay (II) asetat tuzunun azot ortamındaki bozunma reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri	50
Tablo 22. Kalay (II) asetat tuzunun azot ortamındaki bozunma reaksiyonu için en uyumlu model denklemin (D_1) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler	50
Tablo 23. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzuna ait bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri	52
Tablo 24. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzuna ait bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için uyum gösteren reaksiyon modelleri	54
Tablo 25. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzuna ait bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için en uyumlu model denklemlerin (sırasıyla $A_{1.5}$ ve A_3) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler	54
Tablo 26. Çinko asetat dihidrat tuzunun dehidrasyon ve süblimleşme reaksiyonları için farklı ortam ve ısıtma hızındaki termal analiz bulguları	56
Tablo 27. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri	58
Tablo 28. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri	60
Tablo 29. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: A_2 , oksijen: $A_{1.5}$) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler	60

Tablo 30. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait süblimleşme reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri 62

ÖZET

Termogravimetri, katıların ısısal bozunmalarının ve katı-gaz heterojen reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılan önemli bir yöntemdir. İzotermal ve non-izotermal uygulama seçenekleri bulunan bu yöntemin kullanımı ile termal reaksiyona ait kinetik ve termodinamik büyüklükler hesaplanabilmekte, reaksiyonun gerçekleşmesindeki etkin model tespit edilebilmektedir.

Bu çalışmada farklı yükseltgenme basamağına sahip, bazı metal asetat tuzlarının termal bozunma reaksiyonlarının kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi amaçlanmaktadır. Termal bozunma reaksiyonları hem inert (azot) hem de reaktif (oksijen) atmosferde gerçekleştirilecek, her iki ortamdaki reaksiyon denklemleri belirlenecektir. Belirlenen her bir termal reaksiyon kinetik ve termodinamik olarak incelenecektir. Kinetik incelemeler için modelden bağımsız Flynn Wall Ozawa (FWO) ve Kissinger Akahira Sunose (KAS) metotları kullanılacak, aktivasyon enerjisinin olay kesri ile değişimi grafikleri hazırlanacaktır. Termodinamik incelemeler için FWO ve KAS eşitlikleri model denklemler ile birleştirilecek, reaksiyonun ilerlemesindeki etkin model araştırılacak ve termodinamik büyüklükler hesaplanacaktır.

Yapılması hedeflenen bu çalışmalar akademik literatüre yeni katkılar sağlayacaktır. Ayrıca elde edilen sonuçların özellikle "Katı Hal Kimyası-Fiziği" konularında çalışan araştırmacılar için yol gösterici nitelikte olacağı, hesaplanan kinetik ve termodinamik büyüklüklerin karmaşık katı bozunma mekanizmasının aydınlatılmasında önemli bulgular olacağı düşünülmektedir.

ABSTRACT

Thermogravimetry is an important method for investigating thermal decomposition of solids and heterogeneous solid-gas reactions. It is applied on both isothermal and non-isothermal systems. This method is used to calculate kinetic and thermodynamic values of reactions and also used to determine effective reaction model.

Kinetic and thermodynamic investigation of thermal decomposition reactions of some metal acetate salts which have different oxidation stages are aimed in this study. Thermal decomposition reactions will be held in inert (nitrogen) and reactive (oxygen) atmospheres, reaction equations will be determined. The kinetics and thermodynamics of each identified thermal reaction will be investigated. Model free Flynn Wall Ozawa (FWO) and Kissinger Akahira Sunose (KAS) methods will be used for kinetic investigations and the variation of activation energy will be plotted with respect to decomposition ratio. FWO and KAS equations will be combined with model equations for thermodynamic investigations, the effective reaction model will be researched and thermodynamic values will be calculated.

Projected for these studies will provide new contributions to the academic literature. Additionally the obtained results are promises to be guidance for researchers working in the "Solid State Chemistry-Physics" fields. The calculated kinetic and thermodynamic quantities are thought to be important findings in the enlightenment of the complex solid decomposition reaction mechanisms.

1. GİRİŞ

Bir maddeye kontrollü bir sıcaklık programı uygulanmakta iken maddenin ya da reaksiyon ürünlerinin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemler topluluğuna “Termal Analiz Yöntemleri” denir. En yaygın kullanılan termal analiz yöntemlerinden birisi termogravimetridir (TG). Bu yöntem maddeye bir sıcaklık programı uygulanması sırasında maddede meydana gelen kütle değişiminin, sıcaklık ya da zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesi esasına dayanır. Kaydedilen bu diyagram; termoliz eğrisi, piroliz eğrisi, termogravimetrik eğri ve termogram gibi farklı terimler ile tanımlanmakta olup başlangıç maddesinin ve tepkime sonucu oluşan ara ürünlerin bozunma sıcaklığı, termal kararlı olduğu sıcaklık aralığı, kütle kaybı ve bileşimi hakkındaki bilgileri kapsar. Termogram verilerinin farklı yöntemler için önerilmiş matematiksel denklemlerde kullanımı ile katı maddelerin bozunma reaksiyonlarına ait kinetik ve termodinamik parametreler hesaplanabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki şekilde sınıflandırılmıştır.

- İntegral Yöntemler: Flynn Wall Ozawa Yöntemi, Coats ve Redfern Yöntemi, Horowitz ve Metzger Yöntemi, Kissinger Akahira Sunose Yöntemi, Madhusudanan-Ninnan-Kirschan Yöntemi.
- Diferansiyel Yöntemler: Friedman Yöntemi, Van Krevelen Yöntemi.
- Fark-Diferansiyel Yöntemler: Freeman Carrol Yöntemi.

İntegral Yöntemlerde doğrudan termogram verileri kullanılabilirken, diferansiyel ve fark diferansiyel yöntemlerde termogramların türev değerleri alınarak Diferansiyel Termogravimetrik eğri (DTG) elde edilir ve bu veriler kullanılır. Literatürde daha kolay uygulanabilmesi ve daha kesin sonuçlar vermesi avantajlarından dolayı integral yöntemler daha sık tercih edilmiştir (Wedniant, 1964, s.11).

Optoelektronik uygulamalarda tercih edilmesi, gaz sensörü olarak kullanılabilmesi, Li-iyon pillerdeki kullanımı (İndiyum ve kalay oksitleri için) gibi pek çok teknolojik uygulamalarından dolayı metal oksitleri büyük öneme sahiptirler. Bu oksitlere ulaşmak amacı ile pek çok metal tuzu termal bozunmaya uğratılmıştır. Mohamed ve diğ.(1994), kuru hava ve dinamik azot atmosferi koşullarında kurşun asetat trihidrat tuzunun termal bozunmasını incelemişler, bozunma ara ürünlerini belirlemişler ve her bir bozunma basamağını izotermal olmayan metotlar ile kinetik olarak aydınlatmışlardır. Taib ve Sorrell (2007) ile Kim ve diğ. (2006) kalay (II) oksalat tuzunun termal bozundurulması ile kalay (II) oksiti elde etmişler ve morfolojik özelliklerini

incelemişlerdir. Alcántra ve diğ. (2001) kalay (II) okzalit tuzunu başlangıç maddesi olarak almışlar ve tuzun termal bozundurulmasıyla lityum-iyon pillerde elektrot malzemesi olarak kullanmak üzere kalay(II) oksit materyalini üretmişlerdir. Braileanu ve diğ. (2005) SnC_2O_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ bileşiklerinin termal bozunmalarını öncelikle tuzların saf hallerini, daha sonrada farklı Sn:Ce atomik oranlarındaki karışımlarını esas alarak statik hava atmosferinde 50C/dak. ısıtma hızında incelemişler, denel ve teorik kütle kayıplarını karşılaştırmışlar ve bozunma sonucu kalan atık ürünleri analiz etmişlerdir. Ancak bu çalışmalarda ana hedef metal oksitler ulaşmak olduğundan, çalışmaların çoğu tuzların TG diyagramlarının alınması ve bozunma ürünlerinin belirlenmesi ile sınırlı kalmış, bozunma reaksiyonlarının kinetik olarak incelenmesi gerçekleştirilmemiştir. Metal tuzlarının katı hal kimyası, heterojen katı-gaz reaksiyonlarının kinetiği literatürde mutlaka çalışılması gereken boşluklar olarak kalmıştır.

Bu çalışmada, kurşun asetat trihidrat [$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], kalay (II) asetat [$\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$] ve çinko asetat dihidrat [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] tuzlarının termal bozunmalarının farklı ortam atmosferlerinde (azot, oksijen) kinetik ve termodinamik olarak incelenmesi amaçlanmaktadır.

Bu amaçla her bir tuza ait farklı ortam atmosferlerinde, farklı ısıtma hızlarında termogramlar alınacak, termal olarak gerçekleşen reaksiyonlar aydınlatılacaktır. Termal olarak yapılan bu incelemenin ardından her bir reaksiyon kinetik olarak incelenecektir. Kinetik incelemelerde öncelikle modelden bağımsız Flynn Wall Ozawa (FWO) ve Kissinger Akahira Sunose (KAS) metotları kullanılacak, daha sonra bu metot eşitlikleri model denklemlerle birleştirilerek reaksiyon modellemesi yapılacak ve reaksiyonun gerçekleşmesindeki termodinamik büyüklükler hesaplanacaktır.

Son olarak elde edilen tüm bulgular birbirleri ile kıyaslanarak, kinetik ve termodinamik büyüklüklerin ortam atmosferi türüne, kullanılan kinetik metot türüne ve çalışılan tuz türüne göre değişimi incelenecektir.

2. LİTERATÜR ÖZETİ-TEORİK BİLGİLER

Bir maddeye kontrollü bir sıcaklık programı uygulanmakta iken maddenin ya da reaksiyon ürünlerinin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemler topluluğuna “Termal Analiz Yöntemleri” denir (Wedniant, 1964, s.11). Bu tanıma göre bir yöntemin termal analiz yöntemleri arasında kabul edilebilmesi için aşağıdaki şartları yerine getirme zorunluluğu vardır;

Fiziksel ya da kimyasal bir özellik ölçülmelidir.

Ölçümler doğrudan veya dolaylı olarak sıcaklığın bir fonksiyonu şeklinde ifade edilmelidir

Ölçüm kontrollü bir sıcaklık programı ile gerçekleştirilmelidir.

Bu ilkelerden hareket ederek incelenmek istenen madde ile termal olarak inert davranan diğer bir maddenin kontrollü bir ısıtma sırasında aralarında oluşan kütle, hacim, sıcaklık vb. farklılıkları ölçmeye dayanan pek çok aletsel yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden en yaygın kullanılanları, kısaltılmış isim ve yöntem kullanımı ile ölçülebilen parametre bilgileri ile birlikte Tablo 1’de verilmiştir (Haines, 2002, s.5).

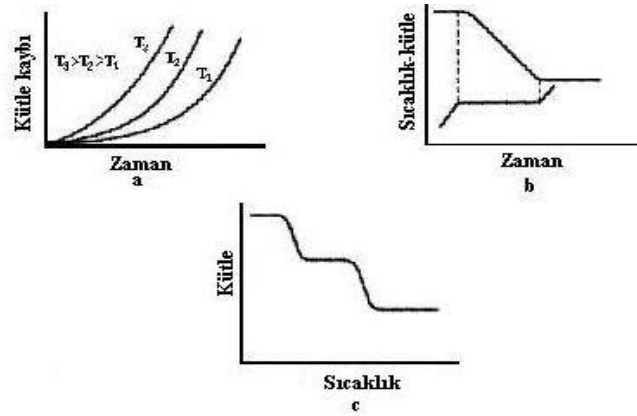
Tablo 1. Farklı termal analiz teknikleri

Teknik	Ölçülen Parametre	Kısaltılmış isim
Termogravimetri ya da Termogravimetrik Analiz	Kütle Değişimi (m)	TG ya da TGA
Diferansiyel Termogravimetri	Kütle Değişim Hızı ($\partial m/\partial t$)	DTG
Diferansiyel Termal Analiz	Sıcaklık Farkı (ΔT)	DTA
Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	Isı Akış Farkı (Δq)	DSC
Termomekanik Analiz	Deformasyon	TMA
Dielektrik Termal Analiz	Elektriksel Özellikler	DETA
Yayılan Gaz Analizi	Ürün Gazın Tespiti	EGA
Termoosinometri	Ses	TS
Termoluminesans	Işık Emisyonu	TL
Termomagnetometri	Magnetik Özellikler	TM

2.1 Termogravimetri Yöntemi

En yaygın kullanılan termal analiz yöntemlerinden biri olan termogravimetri (TG); maddeye bir sıcaklık programı uygulanması sırasında maddede meydana gelen kütle değişiminin, sıcaklık ya da zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesi esasına dayanır. Şekil 1’de üç farklı ısıtma programını esas alan termogravimetrik yöntem diyagramı verilmiştir. Şekil 1.a diyagramı “izotermal termogravimetri” yöntemine ait olup

sabit sıcaklıkta, kütle kaybının zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmesini temel alır. “Quasi izotermal termogravimetri” olarak adlandırılan termogravimetri yönteminde madde, sabit kütleye ulaşıncaya kadar bir dizi farklı ısıtma programına tâbi tutulur (Şekil 1.b). Araştırma çalışmalarında daha fazla tercih edilen termogravimetri yöntemi olan “dinamik termogravimetri” yönteminde ise (Şekil 1.c) maddeye, birim zamanda sabit bir sıcaklık artışı sağlayan ısıtma programı uygulanır ve madde kütlelerinde meydana gelen değişimler sıcaklığın fonksiyonu olarak kaydedilir (Wedniant, 1964, s.10).

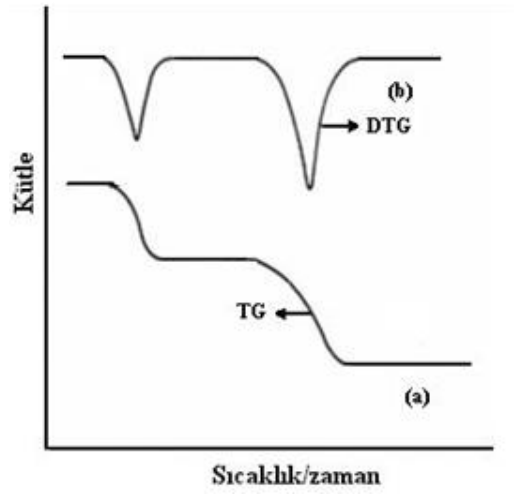


Şekil 1. Yaygın kullanılan termogravimetri yöntem diyagramları a. İzotermal TG b. Quasi İzotermal TG c. Dinamik TG

Termogravimetrik ölçüm sonucu elde edilen diyagram; termoliz eğrisi, piroliz eğrisi, termogravimetrik eğri ve termogram gibi farklı terimler ile tanımlanmakta olup başlangıç maddesinin ve tepkime sonucu oluşan ara ürünlerin bozunma sıcaklığı, termal kararlı olduğu sıcaklık aralığı, kütle kaybı ve bileşimi hakkındaki bilgileri kapsar. Termogravimetrik eğrilerde ağırlık artış bölgesi, ağırlık azalma bölgesi ve ağırlığın sabit kaldığı yatay bölge olmak üzere üç farklı bölge gözlenebilmektedir. Ağırlığın sabit kaldığı yatay bölgeler; bileşiğin termal kararlılığının araştırıldığı çalışmalarda özellikle önem kazanmaktadır. Deligöz ve diğ. (2005, 2007, 2011) termogravimetrik eğrilerdeki bu bölgeleri yorumlayarak farklı kaliks[n]aren türevlerinin ve bunların komplekslerinin termal kararlılıklarını ve bozunma mekanizmalarını aydınlatmışlardır.

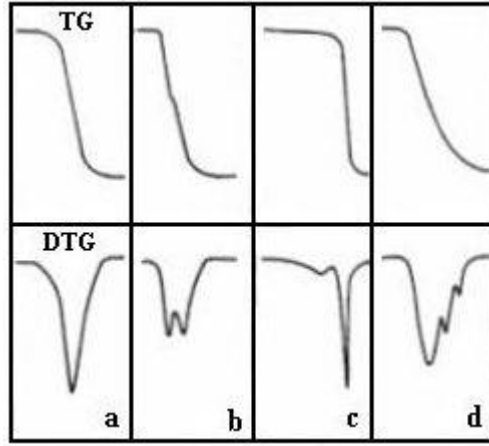
Termogravimetrik eğrilerin yorumlanmasında önemli sorunlar yaşanabilmektedir. Örneğin, iki tepkime ardışık olarak gerçekleşiyorsa (basamaklı dehidrasyon tepkimeleri) bu reaksiyonları birbirlerinden ayırt etmek ve her bir reaksiyon sınır aralığını tanımlamak oldukça zordur. Tepkime hızlarının farklı olması da ayrıca sorun yaratmakta; hızlı gerçekleşen tepkime yavaş gerçekleşen tepkimeyi

örtebilmektedir. Bu tür reaksiyonları ayırt edebilmek için tepkimeye ait diferansiyel termogravimetri (DTG) termogramından yararlanılır. Termogravimetrik eğride zaman ya da sıcaklığın fonksiyonu olarak madde kütle (m) değişimi kaydedilirken, DTG eğrisinde zaman veya sıcaklığın fonksiyonu olarak madde kütle kaybı değişim hızı ($\partial m/\partial t$) kaydedilmektedir. Termogravimetrik eğrinin birinci türevinin alınması ile DTG eğrisi elde edilir (Şekil 2). DTG eğrisinde gözlenen pik alanı, ilgili sıcaklık aralığında gerçekleşen reaksiyondaki kütle değişim miktarı ile doğru orantılıdır ve yarı kantitatif analiz için kullanılmaktadır. DTG eğrisindeki pik maksimum noktası, kütle değişim hızının en büyük olduğu zamanı ve sıcaklığı göstermektedir (Wedniant, 1964, s.53).



Şekil 2. Simultane TG ve DTG eğrisi

Ardışık ve örtüşen reaksiyon varlığı ve karakterini açıklamada TG ve DTG eğrilerinin farkını belirtmek için tipik örnek termogramlar Şekil 3'te verilmiştir. Dört farklı örneğe ait TG eğrileri arasında okunabilen ciddi bir fark bulunmaz iken DTG eğrileri dört örneğin farklı tepkime türü ile değişime uğradığını açık olarak göstermektedir. Şekil 3.a'daki TG ve DTG eğrileri seçilen örnekte tek bir reaksiyonun gerçekleştiğini göstermektedir. Şekil 3.b'deki DTG eğrisi ile seçilen örnekte iki farklı tepkimenin gerçekleştiği, tepkime sıcaklıklarının örtüştüğü, her iki tepkimede de aynı oranda ve hızda kütle değişiminin gerçekleştiği okunabilmektedir. Şekil 3.c'deki DTG eğrisinden seçilen örnekte tepkime sıcaklık aralıklarının örtüştüğü iki farklı olayın gerçekleştiği, birinci olayın yavaş ve daha az kütle değişimine neden olduğu, ikinci olayın ise hızlı ve etkin kütle değişimine neden olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 3.d'deki eğriden ise seçilen örnekte tepkime sıcaklıklarının örtüştüğü üç farklı olayın gerçekleştiği, birinci olayın etkin kütle kaybına neden olurken ikinci ve üçüncü olayların daha az kütle kaybına neden olduğu anlaşılmaktadır (Wedniant, 1964, s.55).

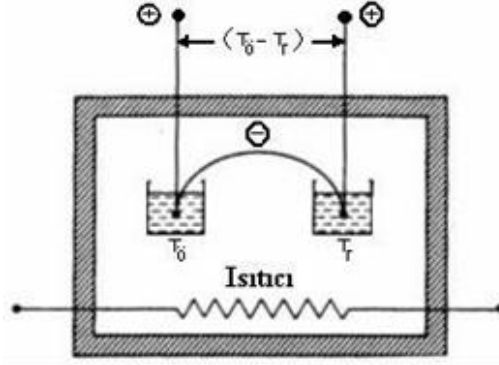


Şekil 3. Farklı örneklere ait simultane TG ve DTG diyagramları

2.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Yöntemleri

Kütle değişimini temel alan TG ve DTG yöntem ve eğrileri kütle değişiminin gerçekleşmediği fiziksel veya kimyasal olayların açıklanmasında yetersiz kalmaktadır. Kütle kaybının gerçekleşmediği olayların açıklanmasında yaygın kullanılan termal analiz yöntemi Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)'dir. Termogravimetrik eğride kütle kaybı gözlenmez iken DTA ve DSC diyagramlarında pik gözlenmesi maddede kütle değişimini gerektirmeyen genellikle katı-katı, katı-sıvı gibi bir faz dönüşüm olayının varlığını gösterir.

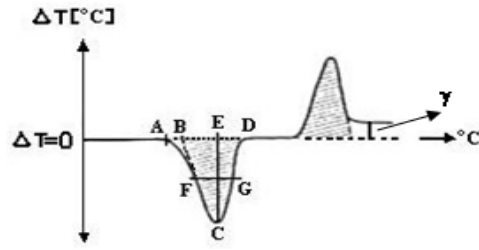
DTA yönteminde; seçilen örnek madde ile termal olarak inert olan referans madde önceden belirlenmiş aynı ısıtma programı ile ısıtılır, örnek madde sıcaklığı (T_o) ile referans madde sıcaklığı (T_r) sürekli olarak karşılaştırılır ve aralarındaki fark fırın sıcaklığı değişimine veya zamana karşı kaydedilir. Örnekte enerji tüketimi veya üretimini gerektiren bir olay gerçekleşmediği sürece inert madde ile örnek madde sıcaklığı arasında fark yoktur. Isıtma programı sürecinde artan fırın sıcaklığına bağlı olarak örnekte enerji üretimi veya tüketimini gerektiren bir olayın başlaması ile örnek madde sıcaklığı ile referans madde sıcaklığı arasında farklılaşma başlar. Cihaz termoçiftleri yardımı ile belirlenen örnek ve referans madde sıcaklıkları arasındaki fark değerleri $\Delta(T_o - T_r)$ cihaz amplifikatörü yardımı ile gerilim farkına (volt) çevrilir ve ısıtma programı gereği değişen fırın sıcaklığı değerinin fonksiyonu olarak kaydedilir. Duyarlılığı yüksek olan bu yöntem ile çok küçük sıcaklık farklılıkları dahi ölçülebilmekte ve çok az miktarda örnekle çalışma yapılabilmektedir. Şekil 4'te DTA cihazının şematik gösterimi verilmiştir (Wedniant, 1964, s.214).



Şekil 4. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) cihazı

Seçilen ısıtma programı uygulama sürecinde örnekte enerji tüketen (endotermik) fiziksel veya kimyasal bir olayın (katı-katı faz dönüşümü, erime, desorpsiyon, dehidrasyon, süblimleşme, indirgenme, bozunma vb) gerçekleşmesi durumunda örnek maddeye akan ısı enerjisinin bir kısmı ilgili olay tarafından tüketilir. Aynı büyüklükte ısı enerjisi akmasına karşılık örnekte meydana gelen endotermik olay sebebi ile örnek madde ve inert referans madde sıcaklığı arasında negatif $\Delta(T_0 - T_r)$ farkı oluşur. Bu nedenle DTA diyagramında temel çizgiye göre aşağı yönelmiş pik meydana gelir. Seçilen ısıtma programı uygulama sürecinde örnek maddede enerji üreten (ekzotermik) fiziksel veya kimyasal bir olayın (katı-katı faz dönüşümü, adsorpsiyon, hidrasyon, oksidasyon, yanma vb) gerçekleşmesi durumunda akan ısı enerjisine ek olarak örnek maddede enerji birikimi gerçekleşir. Aynı büyüklükte ısı enerjisi akmasına karşılık örnekte meydana gelen ekzotermik olay sebebi ile örnek madde ve inert referans madde sıcaklığı arasında pozitif $\Delta(T_0 - T_r)$ farkı oluşur. Bu nedenle DTA diyagramında temel çizgiye göre yukarı yönelmiş pik meydana gelir.

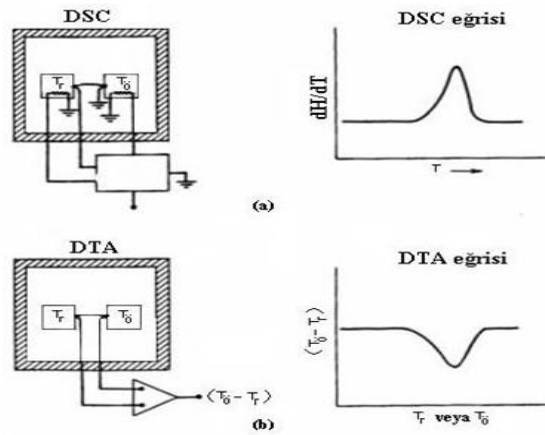
Karakteristik bir DTA eğrisi Şekil 5'te verilmiştir (Kloss, 1974 s. 5). Eğri üzerinde verilen A noktası örnekte gerçekleşen endotermik olay başlangıç sıcaklığını, D noktası ise olay bitiş sıcaklığını temsil etmektedir. Birçok madde ve olay için başlangıç ve bitiş noktası burada olduğu gibi belirgin gözlenmemektedir. Eğride C ile tanımlanan olay pik noktası tüm olaylarda kesin olarak gözlenir. Temel çizgiye dik CE büyüklüğü yarısından çizilen dikmenin pik yan duvarlarını kestiği F ve G noktaları veya bu noktalardan çizilen teğetlerin temel çizgiyi kestiği noktalardan da olay başlangıç ve bitiş sıcaklıkları belirlenebilmektedir. Başlangıç maddesi ile oluşan ürün madde spesifik ısıtma ısıları arasında etkin farklılık bulunan bazı örnek ve olaylarda örnek ve referans madde sıcaklığı olay bitiminde (D) aynı büyüklüğe gelememektedir. Belirtilen durum nedeni ile şekildeki diyagramda ekzotermik olaya ait pik bitim noktası temel çizgiden γ kadar sapma göstermiştir.



Şekil 5. Karakteristik bir DTA diyagramı

DTA diyagramındaki taralı pik alanı meydana gelen olay ısı enerjisi değişimi ile doğru orantılı olup kantitatif analiz amaçlı kullanılabilir.

Yaygın kullanılan ve analiz sonucu elde edilen eğrisi DTA analiz eğrisine oldukça benzeyen bir diğer termal analiz yöntemi Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) yöntemidir. DTA yönteminde olduğu gibi DSC yönteminde de seçilen örnek madde ile termal olarak inert olan referans madde önceden belirlenmiş aynı ısıtma programı ile ısıtılır. Örnekte enerji üreten veya tüketen bir olayın gerçekleşmesi ile örnek (T_0) ve referans madde (T_r) sıcaklıkları arasında farklılaşma meydana gelir. Örnek ve referans madde sıcaklıkları arasındaki farklılaşmayı gidermek ve aynı kılmak üzere sisteme bağlı elektronik devre aracılığı ile sıcaklığı düşük kalan örnek veya referans madde ünitesine ilave ısı enerjisi verilir. Seçilen sabit sıcaklık ve basınç altında örnek madde mutlak entalpisi (H_0) ile referans madde mutlak entalpisi (H_r) arasındaki fark, $\Delta(H_0-H_r)$ büyüklüğünün, aynı şartlarda elektronik devre aracılığı ile ilgili üniteye verilen q ek ısı enerjisi büyüklüğüne eşit olması nedeniyle DSC diyagramı $[\delta q/dT]=[dH/dT]$ değişim değerinin sistem sıcaklığının fonksiyonu olarak kaydedilmesi ile elde edilir. DTA ve DSC yöntemleri ve diyagramları arasındaki benzerlikler veya farklılıklar Şekil 6'da verilmiş olup aynı endotermik olay piki temel çizginin sırası ile alt ve üstünde oluşmaktadır (Wedniant, 1964, s.268).



Şekil 6. Karşılaştırmalı DSC (a) - DTA (b) yöntem ve eğrileri

DTA eğrilerinde olduğu gibi DSC eğrilerinde de oluşan pik alanı madde üzerinde gerçekleşen olay entalpi değişimi veya ısı enerjisi ile doğru orantılıdır. Oluşan pik başlangıç, bitiş ve tepe noktalarından yararlanılarak olay başlangıç, bitiş sıcaklık aralığı, olay pik sıcaklığı; pik alanından yararlanılarak ise olay entalpi değişimi veya ısı enerjisi büyüklüğü belirlenebilmektedir. Eğrileri oldukça benzeyen bu iki termal analiz yönteminden DSC yöntemi DTA yöntemine göre daha hassas olup çevre faktörlerinden daha az etkilenir. Diğer taraftan DTA yöntemi DSC yöntemine göre daha geniş sıcaklık aralığında kullanılabilir. Mevcut DTA cihazları ile 1200°C sıcaklığa kadar çalışılabilmesine karşın DSC cihazları ile çalışılabilen üst sıcaklık değeri 600°C ile sınırlı kalmaktadır.

2.3 Termogravimetri Yöntemi İle Katı Faz Tepkime Kinetik Parametrelerinin Hesaplanması

Katı maddelerin termal değişmeye uğraması; biri diğerinden farklı mekanizmaya sahip ısı transferi, kütle transferi, adsorpsiyon, desorpsiyon, fiziksel veya kimyasal dönüşüm gibi birden fazla sayıda termodinamik olayı içermesi sebebi ile karmaşık olaylardır. Belirtilen olay ve mekanizmalar da; ısıtma hızı, fırın atmosferi, sistemdeki örnek miktarı, parçacık boyutu, termal iletkenlik gibi işlevsel parametrelerden etkilenmektedir. Bu faktörler nedeniyle katı madde değişimini ifade eden fiziksel veya kimyasal bir olay için genel bir eşitlik tanımlamak ve olay mekanizmasını aydınlatmak oldukça zordur (Yue ve diğ., 1999, Baitalow ve diğ., 1999). Katı maddede meydana gelen termal değişim mekanizmasını aydınlatmak için homojen reaksiyonların bilinen kinetik yaklaşımlarından yararlanılır. Sıvı, çözelti veya gaz gibi homojen fazda oluşan



genel denklemleri ile tanımlanan bir reaksiyon için hız ifadesi

$$\frac{\partial x}{\partial t} = k.(a - x)^n \quad 1$$

bağıntısı ile tanımlanır. Bağıntıda bulunan k; reaksiyon hız sabiti, n; reaksiyon derecesi, a; tepkimeye giren maddenin başlangıç konsantrasyonu, x ise seçilen t zamanında reaksiyona giren reaktif konsantrasyonudur.

Benzer yaklaşım ile katı madde termal tepkimesi için hız ifadesi

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k.f(\alpha) \quad 2$$

bağıntısı yazılabilir. Bağıntıda yer alan α ; dönüşüm kütle kesri olup, w_i ; olay başlangıcında, w_t ; olayın t anında, w_s ise olay sonundaki örnek madde kütlesi olmak üzere aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\alpha = \frac{w_i - w_t}{w_i - w_s} \quad 3$$

Sıcaklığın fonksiyonu olan termal tepkime hız sabiti k Arrhenius eşitliği ile,

$$k = A.e^{-E/RT} \quad 4$$

4 no'lu denklemin 2 no'lu denklemde yerine konulması ile aşağıdaki 6 nolu denklem elde edilir.

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A.e^{-E/RT} .f(\alpha) \quad 5$$

Termal analiz yapılan örnekte lineer sıcaklık artışı sağlamak için programlanan ısıtma hızı;

$$\beta = \frac{\partial T}{\partial t} \quad 6$$

bağıntısının düzenlenmesi ile elde edilen $\partial t = [\partial T/\beta]$ eşitliğinin 5 denkleminde yerine konulması sonucu

$$\frac{\partial \alpha}{\partial T} .\beta = A.e^{-E/RT} .f(\alpha) \quad 7$$

temel bağıntı elde edilir. Bu temel bağıntıdan çıkılarak kinetik parametrelerin belirlenmesinde pek çok yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemlerden uygulama pratikliği ve güvenilir sonuçlar elde edilebilmesi bakımından en çok tercih edilenleri integral metotlar sınıflandırmasına dahil olan; Flynn Wall Ozawa (FWO) ve Kissinger Akahira Sunose (KAS) metotlarıdır. Bu metotlar reaksiyon modeline bağımlı olmaksızın kullanılabilirdiği farklı reaksiyon modellerinin test edilmesi ve en uyumlu modelin belirlenmesi şeklinde de kullanılabilir. Metotlar aşağıda ayrıntılı bir biçimde ele alınarak incelenmiştir.

2.3.1 Flynn Wall Ozawa (FWO) Yöntemi

İnorganik katıların (Boonchom 2009, Çılgı ve Cetişli 2009), killerin (Tonbul 1996, Tonbul ve Yurdakoç 2001), polimerlerin (Wang ve diğ., 2008, Chrissafis, 2009, Ak ve diğ. 2013), karışım halinde bulunan katıların (Diefallah ve diğ., 2002, Gabal 2007) termal bozunma kinetik parametrelerinin belirlenmesinde tercih edilen bu yöntem

oldukça pratiktir. Yukarıda elde edilen 7 no'lu temel bağıntı değişkenler esas alınarak aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\frac{\partial \alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot e^{-E/RT} \cdot \partial T \quad 8$$

Termal tepkime başlangıç T_i ve herhangi bir andaki T sıcaklığı için kütle dönüşüm kesri değerleri sırası ile 0 ve α integral sınır aralığı belirlenerek 8 eşitliğinin integrasyonu

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{\partial \alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \cdot \int_{T_i}^T e^{-E/RT} \cdot dT = \phi \quad 9$$

bağıntısı ile yazılır. Eşitliğin sol tarafındaki $g(\alpha)$ fonksiyonu reaksiyonda etkin model denklemini (çekirdeklenme, faz sınır reaksiyonu, difüzyon vb) göstermekte, aynı bozunma kesri (α) değeri için ısıtma hızından dolayısıyla sıcaklıktan bağımsız olarak aynı değere sahip olmaktadır. Bu durumda farklı ısıtma hızlarında aynı α dönüşüm kesri için eşitliğin sağ tarafındaki değerlerin de eşit olması gerekmektedir. Eğer kinetik inceleme de modelleme yapılmasına ihtiyaç duyulmuyorsa (modelden bağımsız çalışma) eşitliğin sağ tarafı integre edilir ve aynı α bozunma kesri için farklı ısıtma hızında elde edilen sonuçlar birbirine eşitlenir. Bu integrasyonda Doyle tarafından aşağıdaki tanımlama yapılmıştır (Doyle, 1964).

$$\frac{E}{R} \cdot p(E/RT) = \int_0^T e^{-E/RT} dT \quad 10$$

10 no'lu eşitliğin sol tarafı aynı α değeri için farklı ısıtma hızlarında birbirine eşitlenerek 11 no'lu eşitlik elde edilir.

$$\frac{AE}{\beta_1 \cdot R} \cdot p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{AE}{\beta_2 \cdot R} \cdot p\left(\frac{E}{RT_2}\right) = \dots = \frac{AE}{\beta_{\infty} \cdot R} \cdot p\left(\frac{E}{RT_{\infty}}\right) \quad 11$$

denklemden yer alan A , E , R 'nin sabit değerlere sahip olduğu dikkate alınarak aşağıdaki logaritmik bağıntı düzenlenir.

$$\begin{aligned} \ln \frac{AE}{R} - \ln \beta_1 + \ln p\left(\frac{E}{RT_1}\right) &= \ln \frac{AE}{R} - \ln \beta_2 + \ln p\left(\frac{E}{RT_2}\right) = \dots \\ &= \ln \frac{AE}{R} - \ln \beta_{\infty} + \ln p\left(\frac{E}{RT_{\infty}}\right) \end{aligned} \quad 12$$

12 eşitliğindeki $\ln \frac{AE}{R}$ değerleri sabit olup birbirini götürmekte ve 13 eşitliği elde edilmektedir.

$$-\ln \beta_1 + \ln p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = -\ln \beta_2 + \ln p\left(\frac{E}{RT_2}\right) = \dots = -\ln \beta_{\infty} + \ln p\left(\frac{E}{RT_{\infty}}\right) \quad 13$$

$E/RT > 20$ olması durumunda $\ln[p(E/RT)]$ için aşağıdaki açılım yazılabilmektedir (Flynn ve Wall, 1966).

$$\ln[p(E/RT)] = -5,3305 - 1,05178(E/RT) \quad 14$$

14 denkleminin 13 denkleminde yerine konup gerekli düzenlemelerin yapılması ile aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$-\ln \beta_1 - 1,05178 \frac{E}{RT_1} = -\ln \beta_2 - 1,05178 \frac{E}{RT_2} = \dots = -\ln \beta_\infty - 1,05178 \frac{E}{RT_\infty} \quad 15$$

Elde edilen son bağıntıya göre bir termal dönüşüm tepkimesi için farklı β ısıtma hızlarında termogram eğrileri alınır. Mikroışlemci yardımı ile farklı β ısıtma hızlarında aynı α dönüşüm kesrinin gerçekleştiği tepkime sıcaklıkları T belirlenir. Belirlenen veriler esas alınarak 16 denkleminde göre $1/T$ değişimine karşı $\ln \beta$ değişim değerleri grafiği hazırlanır. Elde edilen doğrusal değişim grafiği eğimi $-1,05178 E/R$ olup tepkime aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.

Modele bağımlı kinetik inceleme yapılması ve ΔH^* , ΔS^* , ΔG^* gibi diğer termodinamik parametrelerinde hesaplanması istendiğinde 12 no'lu denklem $g(\alpha)$ model denklemini de içerecek şekilde aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\frac{AE}{g(\alpha)\beta_1 R} \cdot p\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{AE}{g(\alpha)\beta_2 R} \cdot p\left(\frac{E}{RT_2}\right) = \dots = \frac{AE}{g(\alpha)\beta_\infty R} \cdot p\left(\frac{E}{RT_\infty}\right) \quad 16$$

denkleminde yer alan A, E, R ve $g(\alpha)$ sabit değerlere sahip olup bir arada yazılabilir ve aşağıdaki logaritmik bağıntı elde edilir.

$$\begin{aligned} -\ln \beta_1 + \ln \frac{AE}{g(\alpha)R} + \ln p\left(\frac{E}{RT_1}\right) &= -\ln \beta_2 + \ln \frac{AE}{g(\alpha)R} + \ln p\left(\frac{E}{RT_2}\right) = \dots \\ &= -\ln \beta + \ln \frac{AE}{g(\alpha)R_\infty} + \ln p\left(\frac{E}{RT_\infty}\right) \end{aligned} \quad 17$$

$\ln[p(E/RT)]$ açılımı (14 no'lu denklem) 17 no'lu denklemde yerine yazılarak düzenleme yapıldığında;

$$\ln g(\alpha) = \ln \left(\frac{A \cdot E_\alpha}{R \cdot \beta} \right) - 5,3305 - 1,05178 \left(\frac{E_\alpha}{RT} \right) \quad 18$$

denkleminde elde edilir. Bu eşitlik modellemenin yapılacağı FWO yönteminin ana denklemi olup, tek bir ısıtma hızında tüm α bozunma kesri değerleri için termogramdan T sıcaklık değerlerinin belirlenmesi, $g(\alpha)$ fonksiyon değerlerinin hesaplanması ve $\ln g(\alpha)$ değerlerinin $1/T$ değerlerine karşılık grafiğe geçirilmesi esasına dayanır. Denkleminde reaksiyon modelini, $g(\alpha)$, ifade için ileriki sayfalarda tanımlanan 13 farklı reaksiyon model eşitliği kullanılmıştır. Bu model eşitlikleri esas alarak hazırlanan

grafiklerin eğiminden $(-1.05178 \left(\frac{E_a}{R} \right))$ aktivasyon enerjisi değeri, grafiğin y eksenini

kesim noktasından $(\ln \left(\frac{A.E_a}{R.\beta} \right) - 5.3305)$ A üstel faktörü hesaplanır. Aynı işlem diğer

ısıtma hızları için de tekrarlanır. Reaksiyona en uyumlu modelin seçilmesinde aynı model için farklı ısıtma hızlarında hazırlanan grafiklerin regrasyon analizi değerlerinin yüksekliği, bu grafiklerin eğimi ile hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirine yakınlığı (düşük standart sapmasının olması) ve elde edilen ortalama aktivasyon enerjisinin modelden bağımsız olarak hesaplanan (15 denklemi ile) ortalama aktivasyon enerjisi değerine olan yakınlığı parametreleri topluca değerlendirilir. Seçilen model denklemi ile hesaplanan A, üstel faktörü;

$$A = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^* / R} \quad 19$$

denkleminde yerine yazılarak tepkime aktifleşmiş kompleks entropisi hesaplanır (denklemden k Boltzman, h Planck sabitidir).

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad 20$$

denkleminde aktifleşmiş kompleksin entalpi değeri,

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad 21$$

denkleminde de aktifleşmiş komplekse ait Gibbs serbest enerjisi değerleri hesaplanır.

2.3.2 Kissinger Akahira Sunose (KAS) Yöntemi

İnorganik materyaller (Rejitha ve Mathew, 2010, Boonchom ve Danvirutai, 2009, Çılgı ve diğ., 2012, 2014), polimerler (Gu ve diğ., 2009) başta olmak üzere farklı katı karışımları (Gabal 2007), kömür-pirit mineralleri (Borah ve Baruah, 2001) gibi katıların termal parçalanma reaksiyonlarının aydınlatılmasında kullanılan bu yöntem Ozawa yöntemine oldukça benzemektedir. Ancak burada 10 denkleminin sağ tarafı integrasyonunun belirlenmesinde farklı bir yaklaşım uygulanmaktadır. İlgili integrasyon için $u=(E/RT)$ değişken değişimi yapılır ve integral sınır aralığı buna göre alınarak aşağıdaki düzenleme yapılır.

$$\int_u^\infty e^{-Uu-b} du \cong 1 - be^{-u} \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n b^n}{u^{n+1}} \quad 22$$

bu eşitlikten yararlanarak ve gerekli düzenlemeler yapılarak 23 no'lu eşitlik elde edilir.

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{\beta E} \left[1 - 2 \frac{RT}{E} \right] \cdot e^{-E_\alpha/RT} \quad 23$$

denklemden düzenlemeler yapılarak ve doğal logaritma alınırsa aşağıdaki denklem elde edilir.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\left(\frac{AR}{g(\alpha)E_\alpha}\right)\left(1 - \frac{2RT}{E_\alpha}\right)\right] - \frac{E_\alpha}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad 24$$

Eğer kinetik inceleme de modelleme yapılmasına ihtiyaç duyulmuyorsa (modelden bağımsız çalışma) 24 no'lu eşitlik dikkate alınır. Denklem gereği farklı ısıtma hızlarında elde edilen termogravimetrik eğrilerden aynı α dönüşüm kesrinin gerçekleştiği tepkime

sıcaklıkları T belirlenir, $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ değerleri hesaplanır, $1/T - \ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ değişim grafiği

hazırlanır, grafiğin eğiminden $\left(\frac{E_\alpha}{R}\right)$ aktivasyon enerjisi değeri hesaplanır. Benzer işlem

istenen tüm bozunma kesirleri için tekrarlanır.

Reaksiyon modelinin tespit edilmesine yönelik bir çalışma hedeflenmesi durumunda ise 24 no'lu denklem aşağıdaki gibi düzenlenir.

$$\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right) = \ln\left[\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right)\left(1 - \frac{2RT}{E_\alpha}\right)\right] - \frac{E_\alpha}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad 25$$

olarak düzenlenir. Bu kez çalışılan her bir ısıtma hızı için tüm α bozunma kesri değerlerinde termogramdan T sıcaklık değerleri belirlenir, 13 farklı model için $g(\alpha)$

fonksiyon değerleri hesaplanır ve $\ln\left(\frac{g(\alpha)}{T^2}\right)$ değerleri $1/T$ değerlerine karşılık grafiğe

geçirilir. Grafiğin eğiminden $\left(-\frac{E_\alpha}{R}\right)$ aktivasyon enerjisi değeri hesaplanır. Bu değer y

eksenini kesim noktasında $\left(\ln\left[\left(\frac{AR}{\beta E_\alpha}\right)\left(1 - \frac{2RT}{E_\alpha}\right)\right]\right)$ yerine konur ve A üstel faktörü

hesaplanır. Aynı işlem diğer ısıtma hızları için de tekrarlanır. Bazı çalışmacılar $\frac{2RT}{E_\alpha} \ll 1$ kabullenmesini yaparak, grafiğin y eksenini kesim noktasını $\ln\frac{AR}{\beta E_\alpha}$ 'ya

eşitlemişler, böylece hesaplamayı daha pratik hale getirmişlerdir. Bizim ileriki bölümlerde sunacağımız sonuçlarda böyle bir kabullenme yapılmamış denklem orijinal hali ile kullanılmıştır.

Reaksiyonu tanımlayan uygun modelin seçiminde FWO metodunda kullanılan ölçütlere başvurulur. Her bir model için farklı ısıtma hızlarında çizilen grafiklerin regrasyon analizi değerlerinin yüksekliği, bu grafiklerin eğiminin kullanılması ile elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirine yakınlığı (düşük standart sapmasının olması) ve ortalama olarak belirlenen aktivasyon enerjisi değerinin modelden bağımsız olarak hesaplanan (24 denklemleri ile) ortalama aktivasyon enerjisi değerine olan yakınlığı bir arada değerlendirilir. Bu ölçütler sonucu seçilen model denklemleri ile hesaplanan A, üstel faktörü ve ilgili denklemler (19, 20, 21) kullanılarak tepkimeye ait termodinamik parametreler (ΔS^* , ΔH^* , ΔG^*) hesaplanır.

2.4 Katı Faz Tepkime Modelleri

Literatürde yaygın kullanılan ve bizim de çalışmalarımızda esas aldığımız model denklemleri sınıflandırılarak aşağıda verilmiştir (Wedniant, 1964, s. 80).

➤ Cekirdeklenme Mekanizmasına Dayanan Model Denklemler

Model Adı	$g(\alpha)$
a) A_2 Avrami-Erofeev (index 2)	$-\left[\ln(1-\alpha)\right]^{1/2}$
b) A_3 Avrami-Erofeev (index 3)	$-\left[\ln(1-\alpha)\right]^{1/3}$
c) A_4 Avrami-Erofeev (index 4)	$-\left[\ln(1-\alpha)\right]^{1/4}$
d) $A_{1.5}$ Avrami-Erofeev (index 1.5)	$-\left[\ln(1-\alpha)\right]^{2/3}$

➤ Geometrik Modele Dayanan Model Denklemler

Model Adı	$g(\alpha)$
a) R_2 -Azalan Alan Modeli	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$
b) R_3 -Azalan Hacim Modeli	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$

➤ Difüzyon Mekanizmasına Dayanan Model Denklemler

Model Adı	$g(\alpha)$
a) D_1 -Tek Boyutlu Difüzyon	α^2
b) D_2 -İki Boyutlu Difüzyon	$(1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha$
c) D_3 -Üç Boyutlu Difüzyon	$\left[1 - (1 - \alpha)^{1/3}\right]^2$
d) D_4 - Ginstling-Brounshtein Denklemi	$1 - 2\alpha/3 - (1 - \alpha)^{2/3}$

➤ Reaksiyon Mertebesine Dayanan Model Denklemler

Model Adı	$g(\alpha)$
a) F_1 -Birinci mertebe	$-\ln(1-\alpha)$
b) F_2 -İkinci mertebe	$1/(1-\alpha)$
c) F_3 -Üçüncü mertebe	$[1/(1-\alpha)]^2$

2.4.1 Çekirdeklenme Modeli

Bazı termal bozunma reaksiyonları çekirdek oluşum ve gelişimi üzerinden ilerlerler. Bu maddelerin yapısında mikroskobik olarak gözlenebilen çekirdek oluşumunu başlatabilecek aktif merkezler vardır. Çekirdeklenme olayını tanımlayan genel denklem;

$$\alpha = 1 - e^{-(kt)^n} \quad 26$$

şeklinde dir. Bu eşitliğin logaritması alındığında 27 no'lu denklem ve bu denklemde gerekli düzenlemeler yapıldığında 28 no'lu temel çekirdeklenme denklemi elde edilir.

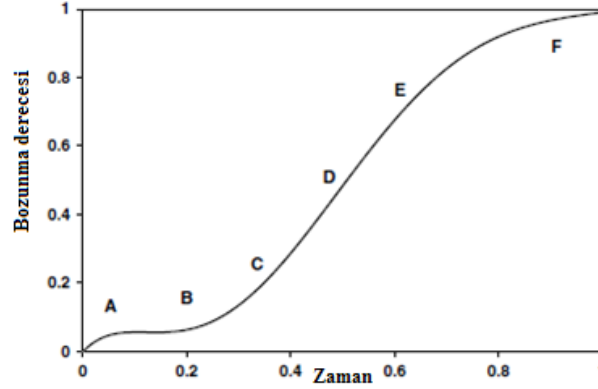
$$n \cdot (-kt) = \ln(1 - \alpha) \quad 27$$

$$kt = [-\ln(1 - \alpha)]^{1/n} \quad 28$$

Denklemdaki n çekirdeklenme reaksiyonu için indeks olarak tanımlanmakta ve 1,5- 2-3-4 değerlerini almaktadır. İndeksin 1,5 olduğu durumlar daha çok bozunmanın ardından yeniden kristallenmenin gerçekleştiği reaksiyonları tanımlamakta, 2 ve 3 olduğu durumlar ise 2 veya 3 boyutlu çekirdek gelişimi ile ilerleyen reaksiyonları tanımlamaktadır.

İnorganik tuzların kristal sularının ayrılması çoğunlukla çekirdeklenme modeli ile tanımlanmaktadır (Favergeon ve diğ., 2005, Favergeon ve diğ., 2008, Koga ve Tanaka, 2002, Cetişli ve diğ., 2012) .

Çekirdeklenme reaksiyonlarında tipik olarak gözlenen reaksiyon süresi-bozunma kesri grafiği aşağıda verilmiştir (V.Lvo'v, 2007 s.20)



Şekil 7. Çekirdeklenme modellerine uyan bir reaksiyon için teorik olarak gözlenen reaksiyon süresi-bozunma kesri grafiği

Grafikte A ile sembolize edilen bölge çok önemli olmayıp, gerçek reaksiyon başlangıcına değil, yalnızca adsorplanmış nem suyunun ya da benzeri bir yapının uzaklaşmasına aittir. B bölgesinde kararlı germ çekirdekler (tohum, çekirdekçik) oluşmakta ve bu germeler toplanmaya başlamaktadır, C bölgesinde bu germ çekirdeklerin büyümesi devam etmektedir. D noktasında oluşan ve belli bir boyuta ulaşan çekirdek bir diğer kararlı çekirdekle çarpışır. Bu nokta reaksiyon hızının en yüksek olduğu zamana karşılık gelmektedir. Bu zamana ulaşılması ile reaksiyon kararlı olarak gerçekleştiği hız değerine ulaşmış olup bu hızda devam eder. Ancak reaksiyonun son kısımlarında artık reaktif yüzeyi küçüldüğü için reaksiyon yavaşlamaya başlar ve yavaşlama olayı tamamlanıncaya kadar devam eder.

Çekirdeklenme kristal yüzeyinde belli özellikteki noktalarda gerçekleşir. Bu noktalar kristal yüzeyinde yapı bozukluklarının, çatlakların, boşlukların olduğu yerlerdir. Bu noktalarda başlayan ve önce küçük germ olarak oluşan çekirdek giderek diğer germelerle birleşir ve büyür. Ancak bu mekanizma çok karışıktır ve nasıl gerçekleştiği aydınlatılamamıştır.

Çekirdeklenme olayının başlangıcında reaksiyon aktivasyon enerjisi yüksektir, reaksiyonun ilerleyen zamanlarında ise uzaklaşan uçuculuğu düşük olan ürünün kondenzasyonu gerçekleştiğinden gerekli ısı buradan karşılanır ve reaksiyon aktivasyon enerjisi düşer, böylece reaksiyon hızı artar.

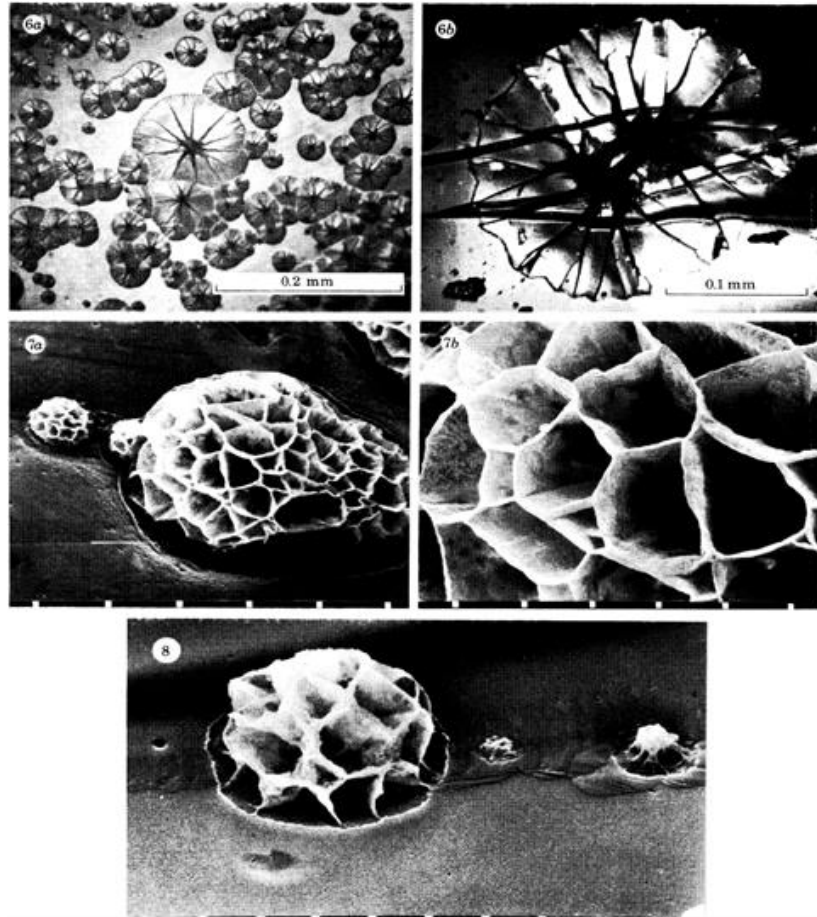
Çekirdeklenme modelinde, uçuculuğu düşük olan ve böylece ayrılan grubun doygun buharının reaktif üzerine kondense olması olayı optik mikroskop ya da taramalı elektron mikroskobu ile gözlenebilir. Farklı inorganik tuzların kristal hidratlarının ayrılması reaksiyonları bu şekilde izlenmiş ve çekirdeklenme modeli hakkında aşağıdaki iki önemli bilgiye ulaşılmıştır:

➤ Çekirdeklenme yüzeyde gerçekleşen bir olaydır, hiç bir zaman katı faz içerisinde oluşmaz.

➤ Çekirdeklenme olayı aşırı doymun çözeltinin kristallenmesi olayına benzer, bu olayda aşırı doymun buhar kondanse olarak germ oluşumunu başlatır (V.Lvo'v, 2007 s.25).

Baryum azidin termal bozunmasını çalışın bir başka araştırmacı grubu da aynı sonuca varmışlar ve çekirdeğın yalnızca yüzeyde oluştuğunu dışa doğru büyüdüğünü belirtmışlerdir (V.Lvo'v, 2007 s.25).

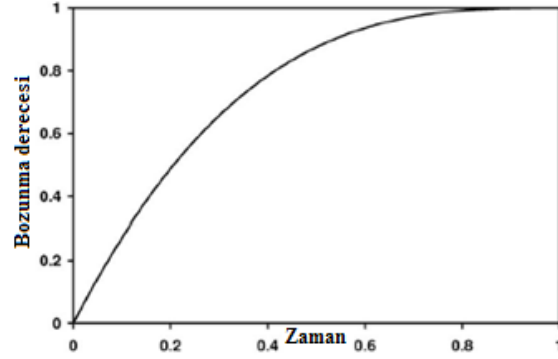
Potasyum krom şapının $[KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ dehidrasyon reaksiyonu da çekirdeklenme modeli ile yürür. Bu bileşiğın bozunması sırasında çekilmiş elektron mikrokobu fotoğrafları şekil 8'de verilmiştir (Galvey ve diğ., 1981).



şekil 8. $[KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ bileşiğının dehidrasyonu sırasında çekilmiş elektron mikroskobu fotoğrafları

2.4.2 Alan-Hacim Azalması Modelleri

Bu iki model için tipik olarak gözlenen reaksiyon süresi-bozunma kesri grafiği Şekil 9'da verilmiştir. Bu grafikte çekirdeklenme modelleri için gözlenen grafikten farklı olarak hızlanma basamağı yoktur, aksine reaktif yüzeyi sürekli olarak azaldığı için özellikle reaksiyonun sonlarına doğru yavaşlama gözlenir.



Şekil 9. Hacim azalması (R_3) ve alan azalması (R_2) modellerine uyan bir reaksiyon için teorik olarak gözlenen reaksiyon süresi-bozunma kesri grafiği

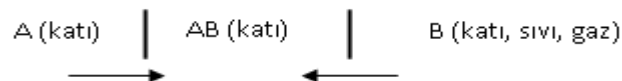
Özellikle erime ve süblimleşme reaksiyonlarında reaktif katının farklı bir fiziksel forma dönüşmesinden dolayı hacim azalması ya da alan azalması modellerine uyum göstermesi beklenir (V.Lvo'v, 2007, s.28).

2.4.3 Difüzyon Modelleri

Bu model için tipik olarak gözlenen reaksiyon süresi-bozunma kesri grafiği, alan-hacim azalması modellerinde gözlenen grafik ile oldukça uyumludur. Bir reaksiyonun difüzyon kontrollü gerçekleşmesi durumunda aşağıda açıklanan iki olaydan birinin etkin olduğu düşünülür.

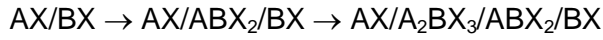
➤ Termal bozunma sonucu açığa çıkan uçucu gaz ürün sistemi terk etmekte zorlanmaktadır.

➤ Katı-gaz (oksidasyon vb reaksiyonlar) yada katı-katı (oksit dönüşüm reaksiyonları) sırasında oluşan katı ürün, reaktif ara yüzeylerinde birikmekte, ortamdan ayırlanamamakta ve böylece iki reaktifin reaksiyona girme hızlarını düşürmektedir. Ara yüzeyde oluşan ürün katman tabakasının kalınlığı arttıkça reaksiyon yavaşlar. Bu durum aşağıda şematize edilmiştir.



A ve B maddeleri etkileşime girebilmek için AB sınır katmanını aşabilmelidir. Bu tip reaksiyonlarda reaksiyon hız eşitliği yazılırken denklemde difüzyon terimi ile birlikte yüzeyde meydana gelen geometrik değişimleri de ifade eden bir terim yazılması gerekmektedir.

Bazı durumlarda iki katının çarpışması sonucu ara yüzeyde birden fazla ürün birikmesi gözlenebilir. Söz konusu olay aşağıda şematize edilmiş olup, bu durumda A ve B katyonlarından oluşan ABX_2 , A_2BX_3 engelleyici tabakalarındaki difüzyon katsayılarının kinetik denklemde ayrı ayrı belirtilmesi gerekmektedir.



Difüzyon modeli kristal katı yüzeyinden su, alkol gibi uçucu bileşenlerin ayrılması ancak bu olayı takiben kalan katı atıkta yeniden kristallenme olayının gerçekleşmediği durumlarda gözlenmektedir. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ bileşiklerindeki dehidrasyon reaksiyonları difüzyon kontrollü olarak gerçekleşmektedir (Galwey ve Brown, 1999, s.97).

2.4.4 Reaksiyon Mertebesine Dayalı Modeller

Katı hal bozunma reaksiyonlarında bazı zamanlarda reaksiyonun 1. mertebe üzerinden ilerlediği gözlemlenmektedir. 1. mertebe reaksiyon denklemi aynı zamanda indeksin 1 olarak alındığı çekirdeklenme reaksiyonları sınıfından da kabul edilebilmektedir. İyi kristallenmemiş, ince toz halinde bulunan bu katılarda çekirdek oluşumu rastgele başlar, oluşan çekirdeğin büyümesi ve ayrı ayrı kristalin reaksiyon merkezleri haline gelmesi gözlenmez (Galwey ve Brown, 1999, s.100).

Polimerik malzemelerde camsı geçiş ve erime reaksiyon hızları reaktifin konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmekte ve regradasyon analizi yüksek, 1. mertebeye uyumlu sonuçlar elde edilmektedir (Galwey ve Brown, 1999, s.101).

3. DENEYSEL BÖLÜM

3.1 Kullanılan Uranyum Tuzlarının Eldesi

Kurşun asetat trihidrat $[Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O]$, kalay (II) asetat $[Sn(CH_3COO)_2]$ ve çinko asetat dihidrat $[Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$ tuzları Sigma-Aldrich ticari marka olup herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır.

3.2 Termal Analiz Ölçümlerinin Gerçekleştirilmesi

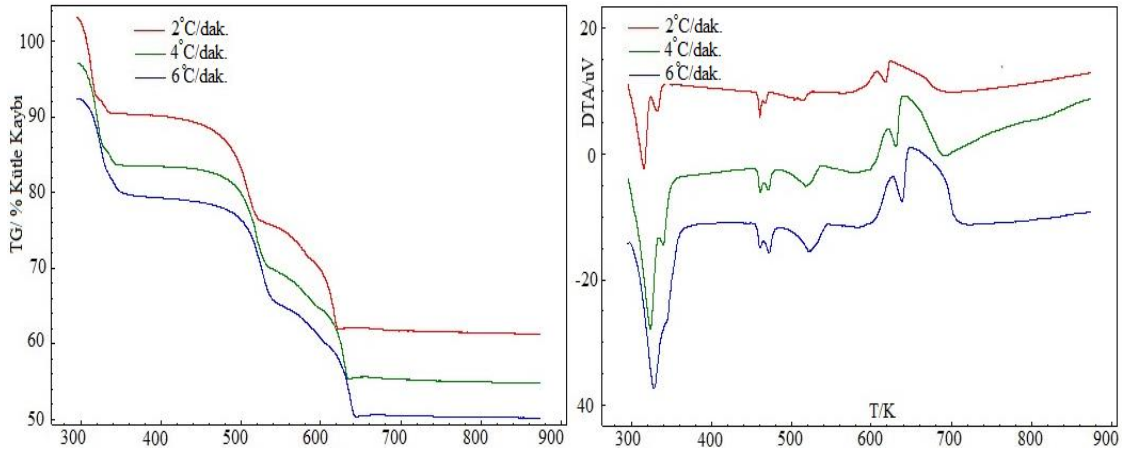
Yapılan tüm termal analiz çalışmaları Shimadzu DTG-60H cihazında gerçekleştirilmiştir. Her bir tuz ile çalışmaya başlamadan önce cihazda ağırlık ve sıcaklık kalibrasyonları tekrarlanmıştır. Ağırlık kalibrasyonunda Shimadzu firmasının sağlamış olduğu kütleler kullanılırken, sıcaklık kalibrasyonunda yine firma tarafından sağlamış metalik indiyum ve kalay kullanılmıştır. Termal analiz ölçümlerinde $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzları için analitik tartımı alınmış yaklaşık 11 mg örnek kullanılmakta iken $Sn(CH_3COO)_2$ tuzu için bu miktar fazla gelmiş, termal işlem sırasında numune hacmi artarak krozeden taşmalar oluşmuş, aynı zamanda cihaz termoçiftlerinde kalay kaplanması gerçekleşmiştir. Bu nedenle $Sn(CH_3COO)_2$ tuzu için miktar azaltılarak yaklaşık 7 mg örnek ile çalışılmıştır. Tepkime üzerinde ortam gazlarının etkisini kaldırmak üzere termal analizler öncelikle dinamik azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiş ve tüm ölçümlerde gaz akış hızı 100 mL/dak.'ya ayarlanmıştır. Daha sonra termogramlar dinamik oksijen atmosferi (100 mL/dak.) kullanılarak yeniden alınmıştır. Her bir materyal ve ölçüm için termal analizler sırasıyla 2°C/dak., 4°C/dak., 6°C/dak. programlı ısıtma hızlarında (β) gerçekleştirilmiştir. $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, $Sn(CH_3COO)_2$ ve $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ tuzları için sırasıyla 600, 800 ve 600°C'ye kadar ısıtma yapılmıştır. Tüm ölçümler en az üç kez tekrarlanmış ve hem termal parçalanma yüzdelerinde hemde kinetik hesaplamalarda uyum gözlenmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

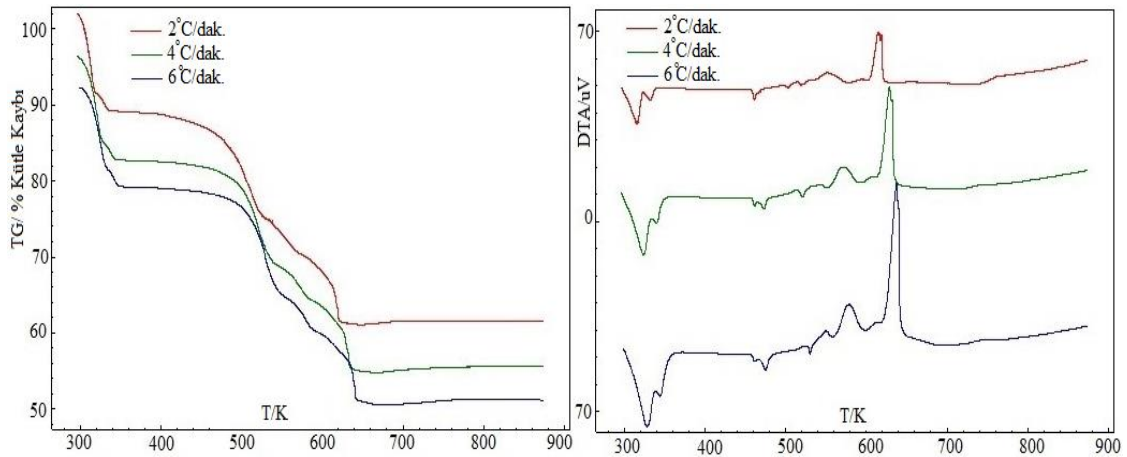
4.1 Kurşun Asetat Trihidrat

4.1.1 Kurşun Asetat Trihidratın Termal Analizi

Kurşun Asetat Trihidratın azot ve oksijen atmosferlerinde 2-4-6°C/dak. ısıtma hızları kullanılarak alınmış termogramları sırasıyla Şekil 10 ve 11 de verilmiştir.



Şekil 10. Kurşun asetat trihidratın azot atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları



Şekil 11. Kurşun asetat trihidratın oksijen atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları

Termogravimetri eğrilerinin dikkatli bir şekilde incelenmesi sonucu bileşikte kütle kaybı ile sonuçlanan reaksiyonların dehidrasyon ve bozunma olayları olmak üzere iki sınıfta incelenebileceği sonucuna varılmıştır. Dehidrasyon reaksiyonları beklenildiği gibi termal işlem atmosferine bağlı değildir, hem azot hem de oksijen atmosferinde benzer şekilde gerçekleşir. TG termogramlarının dehidrasyon bölümlerinin ayrıntılı

incelenmesi sonucu; olayın tek basamakta gerçekleşmediği, sonlanmasına yakın kütle kaybı değişim hızının farklılaştığı ve termogramlarda omuz şeklinde eğim farklılaşmasının olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde; DTA termogramlarında dehidrasyon bölgesindeki pikin ikiye yarılanması, ilk pikin daha büyük ve keskin, ikinci pikin daha küçük ve artan ısıtma hızına bağlı yayvan şekilde olması dehidrasyon reaksiyonun iki basamakta tamamlandığını göstermektedir. Bu iki dehidrasyon olayının başlangıç ve bitiş sınırlarının belirlenmesinde, yalnızca TG termogramlarındaki eğim farklılıklarının esas alınması yeterli olmamaktadır. Bölüm 4.1.2 de ayrıntıları ile belirtileceği şekilde, öncelikle tüm dehidrasyon bölgesi tek bir basamak şeklinde değerlendirilmeli ve $E_a-\alpha$ değişim grafikleri hazırlanmalıdır. Bu grafiklerin hazırlanmasında dehidrasyon kesri (α) değerlerinin termogramda omuz oluşumunun gözlemlendiği bölgede çok küçük aralıklarda arttırılmasına dolayısıyla ilgili bölgede sık veri alınmasına özen gösterilmelidir. Bu şekilde hazırlanan $E_a-\alpha$ değişim grafiklerinde aktivasyon enerjisi değerinin en küçük haline ulaştığı ve daha sonra tekrar artmaya başladığı nokta gözlenmeli ve bu noktaya ait α değeri kullanılarak iki olay sınırı ayrılmalıdır.

Gerçekleştirilen ayrıntılı inceleme sonucu birinci dehidrasyon reaksiyonun 2.25 mol su kaybına karşılık geldiği, azot atmosferinde ort. % 10.447, oksijen atmosferinde ortalama %10.644 kütle kaybı ile tamamlandığı, ikinci dehidrasyon reaksiyonunun 0.75 mol su kaybına karşılık geldiği, azot atmosferinde ortalama %2.623, oksijen atmosferinde ortalama % 2.531 kütle kaybı ile tamamlandığı sonuçlarına ulaşılmıştır. Toplam kütle kaybı azot atmosferinde %13.070, oksijen atmosferinde ise %13.175 olup teorik değerden (%14.248) kısmen düşüktür. TG termogramlarından da görüleceği üzere dehidrasyon olayı oda şartlarında kendiliğinden ve ani bir şekilde başlamaktadır. Dolayısıyla bileşik analiz öncesi saklama koşullarında da suyunun küçük bir kısmını kaybetmiş olabilir. Benzer durumu Mohamed ve diğ. (1994) tarafından yayınlanan çalışmada da vurgulanmış, dehidrasyon toplam kütle kaybı %11.640 olarak belirtilmiştir.

2.25 mol suyun uzaklaşmış olduğu Dehidrasyon I olayına ait DTA pik alanları yardımı ile hesaplanan reaksiyon entalpi bileşiğin molü başına azot atmosferinde 135.746 kJ, oksijen atmosferinde 121.670 kJ'dur. Dehidrasyon entalpi uzaklaşan suyun molü başına hesaplanacak olursa azot ve oksijen atmosferleri için sırasıyla 60.212 kJ ve 54.075 kJ değerleri elde edilmektedir.

Yapıda kalan 0.75 mol suyun uzaklaştığı Dehidrasyon II olayında suyun molü başına karşılık gelen reaksiyon entalpi azot atmosferi için 18.729 kJ, oksijen

atmosferi için 17.565 kJ'dur. Dehidrasyon II reaksiyonuna kristal sulu bileşiğin erime reaksiyonu da (75°C) eşlik etmekte, her iki olay eş zamanlı gerçekleşmektedir. Bu durum literatürde de vurgulanmıştır (Mohamed ve diğ., 1994).

Dehidrasyon reaksiyonları için termogramların değerlendirilmesi ile elde edilen ve yukarıda kısmen açıklanan termal analiz bulguları Tablo 2 de toplu halde verilmiştir.

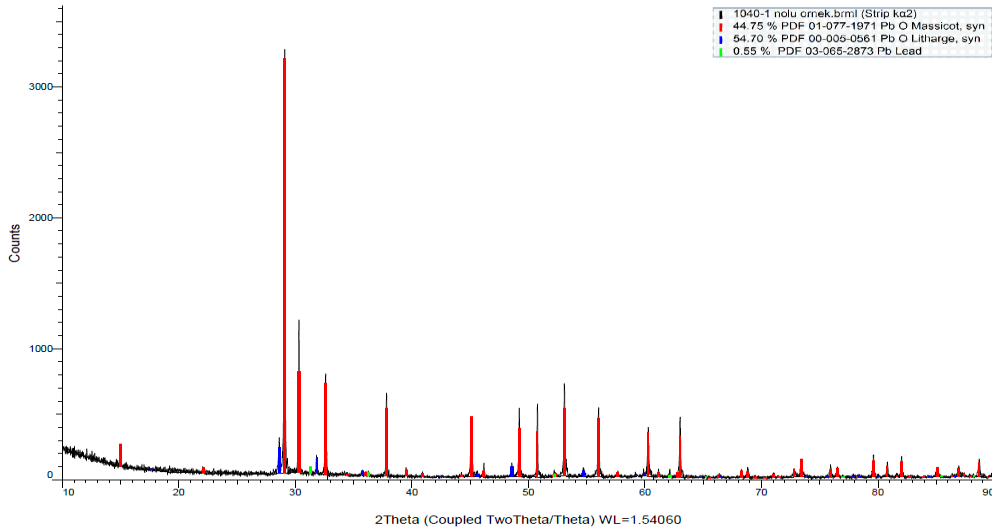
Tablo 2. Kurşun asetat trihidrat tuzunun dehidrasyon reaksiyonları için farklı ortam ve ısıtma hızındaki termal analiz bulguları

Atm.	Reaksiyon	Dehidrasyon I				Dehidrasyon II			
	β °C/dk	2	4	6	Ort	2	4	6	Ort
Azot	T_i K	295	296	296	296	319	326	337	327
	T_s K	319	326	337	327	344	355	370	356
	T_{pik} K	316.01	323.86	328.34	322.74	332.84	339.80	345.34	339.33
	% Δw (denel)	10.413	10.532	10.395	10.447	2.328	3.038	2.532	2.623
	% Δw (teorik)	10.686				3.562			
Oksijen	T_i K	296	296	299	297	318	326	333	326
	T_s K	318	326	333	326	340	348	360	349
	T_{pik} K	315.49	323.57	328.08	322.38	331.90	339.66	344.04	338.53
	% Δw (denel)	10.435	10.849	10.649	10.644	2.409	2.755	2.430	2.531
	% Δw (teorik)	10.686				3.562			

Anhidrit hale gelen kurşun asetat tuzu hemen bozunmaya başlamamış, her iki ortam için ortalama 460K'ne kadar termal kararlılığını korumuştur. Bu sıcaklıktan sonra bozunmaya başlayan bileşikte ilk gözlenen olay erimedir. Bileşik her iki atmosferde de ihmal edilebilir bir kütle kaybı ile (ort.%0.467) katı halden sıvı hale dönüşmüştür. Olay pik sıcaklıkları literatür verileri ile uyumlu olup azot ve oksijen atmosferleri için sırasıyla 470.41 ve 472.08K olarak ölçülmüştür (Mohamed ve diğ., 1994).

Erime olayını hemen takiben bozunma reaksiyonları başlamıştır. Üç basamakta tamamlanan bu reaksiyonların her birinin başlangıç ve bitiş sınır aralıklarının belirlenmesinde dehidrasyon reaksiyonları için uygulanan işleme başvurulmuştur. Öncelikler tüm bozunma bölgesi tek bir bölge gibi ele alınmış, bozunma kesri-aktivasyon enerjisi değişim grafikleri hazırlanmıştır. Bu grafiklerin hazırlanmasında TG termogramında omuz şeklinde gözlenen eğim farklılıklarının olduğu bölgelerde sık aralıkta bozunma kesri değerinin alınmasına dikkat edilmiştir. Elde edilen grafiklerde aktivasyon enerjisi değerlerinin düşerek en küçük hale ulaştığı ve regresyon analiz değerlerinin azaldığı noktalar göz önüne alınarak her bir reaksiyon ayrılmıştır.

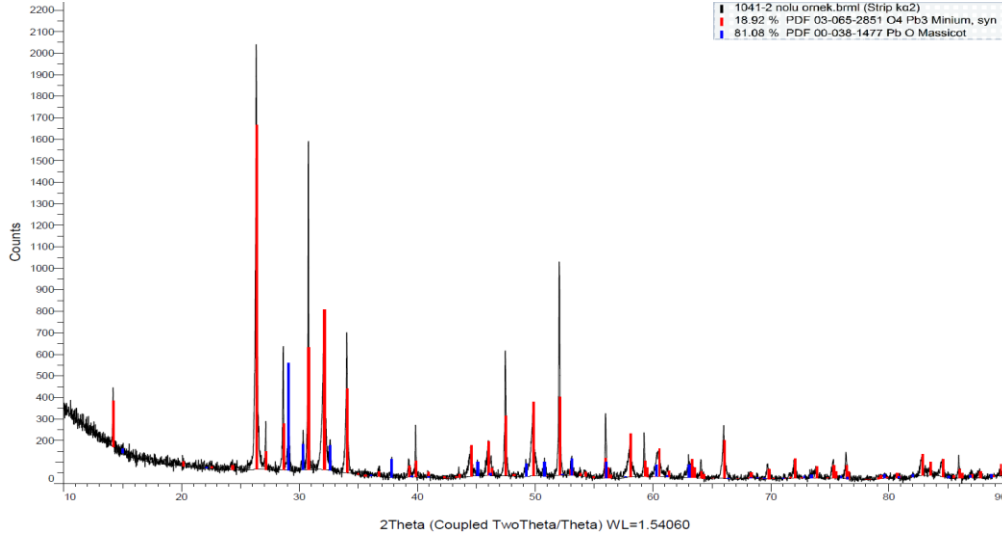
Azot atmosferinde tüm bozunma reaksiyonları endotermik olarak gerçekleşmekte iken oksijen atmosferinde yalnızca bozunma I reaksiyonu endotermik olarak gerçekleşmekte, bozunma II ve bozunma III reaksiyonları egzotermik özellik göstermektedir. Anhidrit kurşun asetat azot atmosferinde iki ara bazik kurşun asetat ürünlerine ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{PbO}$ ve $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{PbO}$) dönüşmekte son olarak $\text{PbO} + \text{Pb}$ yapısına parçalanmaktadır. Son ürün içerisindeki Pb miktarı PbO miktarına göre oldukça azdır. Denel kütle kaybının (42.180), son ürünün yalnızca PbO olarak düşünüldüğü teorik kütle kaybına (%41.160) göre kısmen daha yüksek çıkması, atık içerisinde azda olsa metalik Pb bulunduğuna dair şüphemizi doğrulamaktadır. Mohamed ve diğ. (1994) yayınladıkları bir çalışmada kurşun asetat trihidratın azot atmosferinde yüksek oranda PbO ve oldukça düşük oranda metalik Pb içeren bir karışıma parçalandığını belirtmişlerdir. Nitekim kalan atığa ait X-Ray toz kırınım deseni alındığında atığın içinde %0.55 oranında metalik Pb bulunduğu gözlenmektedir (Şekil 12).



Şekil 12. Kurşun asetat trihidratın azot atmosferinde gerçekleştirilen termal bozundurma işlemi sonucu elde edilen atığa ait X-Ray toz kırınım deseni

Oksijen atmosferindeki bozunma reaksiyonları da üç basamak üzerinden ilerlemekte ve ilk iki basamakta aynı ara ürünler oluşmaktadır (sırasıyla $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{PbO}$ ve $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{PbO}$). Ancak son bozunma basamağında oluşan ürün tamamen PbO ve Pb_3O_4 oksit karışımına aittir. Küçük oranda oluşan metalik Pb oksijen gazının etkisiyle kararlılığını sürdürememiş ve PbO 'ya yüksek oranda oluşan PbO ise Pb_3O_4 'e yükseltgenmiştir. oksijen atmosferinde alınan TG termogramlarında ortalama 667-768K sıcaklık aralığında gözlenen kütle artışı (ort. %0.619) söz konusu durumu desteklemektedir. Ayrıca son ürünün yalnızca PbO (%81.08) ve Pb_3O_4 (%18.92) olarak düşünülmesi ile hesaplanan teorik kütle kaybı

değerinin (%40.893), denel kütle kaybı değeri (% 40.810) ile yüksek uyumu görüşümüzü pekiştirmektedir. Kalan atığa ait X-Ray toz kırınım deseni Şekil 13 te verilmiştir.



Şekil 13. Kurşun asetat trihidratın oksijen atmosferinde gerçekleştirilen termal bozundurma işlemi sonucu elde edilen atığa ait X-Ray toz kırınım deseni

$Pb(CH_3COO)_2 \cdot PbO$ ara ürününün oluştuğu Bozunma I reaksiyonu, her iki atmosfer ortamında da endotermik olarak gerçekleşmiştir. Azot atmosferinde ortalama 462-542K sıcaklık aralığında gerçekleşen reaksiyon %13.013 kütle kaybı ile tamamlanmıştır. Reaksiyon oksijen atmosferinde ortalama %13.685 kütle kaybı ile 458-554K sıcaklık aralığında gerçekleşmiştir.

Bozunma II reaksiyonu azot atmosferinde endotermik özellik göstermektedir. Olaya ait DTA termogramında gözlenen pik yayvan ve zayıf olup pik sıcaklığı ortalama 573.81K dir. Olay dar bir sıcaklık aralığında (542-592K) ve %4.372 kütle kaybı ile gerçekleşmektedir. $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2PbO$ ara ürününün oluşmuş olduğu bu reaksiyonun oksijen atmosferindeki sıcaklık aralığı 554-586K olup ortalama deneysel kütle kaybı %3.856 dır. Reaksiyon oksijen atmosferinde egzotermik özellik göstermektedir ve olaya ait pik keskindir (ort.: 567.01K).

Bozunma III reaksiyonu hem oluşan ürünler hem de reaksiyonun endotermik-egzotermik özelliği bakımından azot ve oksijen atmosferinde farklılıklar göstermektedir. Azot atmosferinde endotermik olarak gerçekleşen ortalama %9.761 kütle kaybı ile tamamlanan reaksiyon sonucu, yüksek oranda PbO ve düşük oranda metalik Pb den oluşan atık elde edilmektedir. Oksijen atmosferinde şiddetli egzotermik özellik gösteren ve ortalama 586-875K sıcaklık aralığında %8.743 kütle kaybı ile tamamlanan

reaksiyon sonucu %81.08 PbO ve % 18.90 Pb₃O₄ den oluşan oksit karışımı elde edilmektedir.

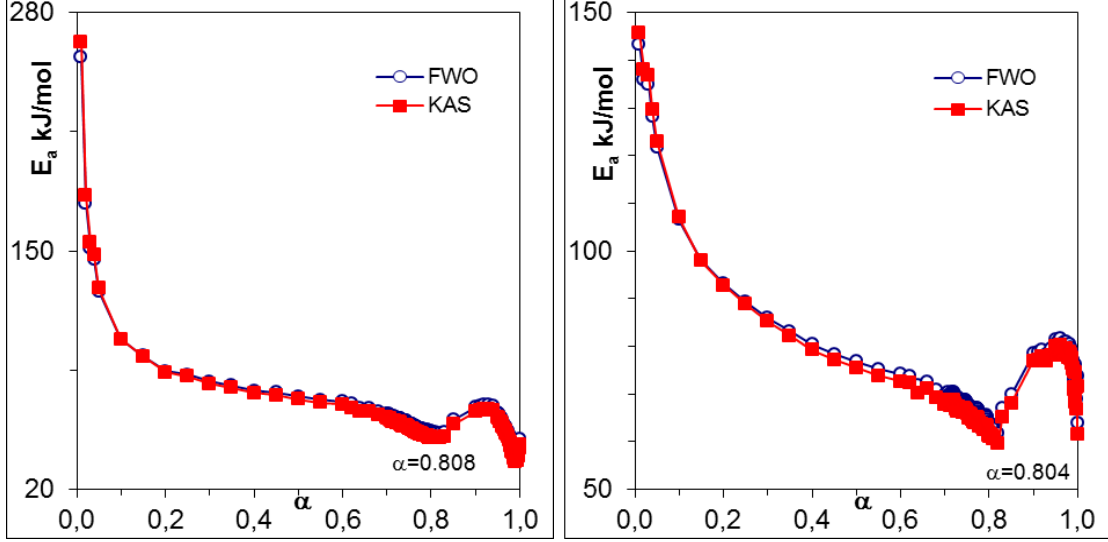
Bozunma reaksiyonları için termogramların değerlendirilmesi ile elde edilen ve yukarıda ana hatları ile açıklanan termal analiz bulguları Tablo 3 te ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Tablo 3. Kurşun asetat trihidrat tuzunun bozunma reaksiyonları için farklı ortam ve ısıtma hızındaki termal analiz bulguları

Reak.	Atmosfer	Azot				Oksijen			
	β °C/dk	2	4	6	Ort	2	4	6	Ort
Bozunma I	T _i K	452	460	475	462	440	452	482	458
	T _s K	531	543	552	542	539	557	565	554
	T _{pik} K	513.04	518.05	522.23	517.77	519.32	520.50	530.07	523.30
	% Δw (denel)	12.958	13.021	13.060	13.013	13.432	13.793	13.831	13.685
	% Δw (teorik)	13.456				13.456			
Bozunma II	T _i K	531	543	552	542	539	557	565	554
	T _s K	583	591	602	574	574	588	597	586
	T _{pik} K	564.56	575.31	581.57	573.81	551.29	571.18	578.57	567.01
	% Δw (denel)	4.287	4.304	4.524	4.372	3.870	3.797	3.902	3.856
	% Δw (teorik)	4.485				4.485			
Bozunma II	T _i K	583	591	602	592	574	588	597	586
	T _s K	602	660	675	646	875	875	875	875
	T _{pik} K	617.72	630.79	638.25	628.92	618.94	628.75	637.27	628.32
	% Δw (denel)	9.602	9.814	9.868	9.761	8.761	8.692	8.778	8.743
	% Δw (teorik)	11.239				8.704			

4.1.2 Kurşun Asetat Trihidratın Kinetik Analizi

Kinetik analiz çalışmalarında öncelikle modelden bağımsız olarak inceleme gerçekleştirilmiş bu amaçla integral yöntemler sınıfında bulunan giren iki farklı method (Flynn Wall Ozawa-FWO, Kissinger-Akahira-Sunose-KAS) kullanılmıştır. Reaksiyon başlangıç ve bitiş sıcaklıklarını daha kesin olarak ayırabilmek amacıyla önce tüm dehidrasyon bölgesi ve daha sonra tüm bozunma bölgesi kendi içerisinde ayrı ayrı değerlendirilmiş, E_a- α değişim grafiklerinde E_a'nın minimumum değere indiği ve regresyon analiz değerlerinin düştüğü noktalar esas alınarak her bir kademe dehidrasyon ve bozunma basamakları sınırlandırılmıştır. Tüm dehidrasyon reaksiyonu için E_a- α değişim grafiği Şekil 14 te verilmiştir.

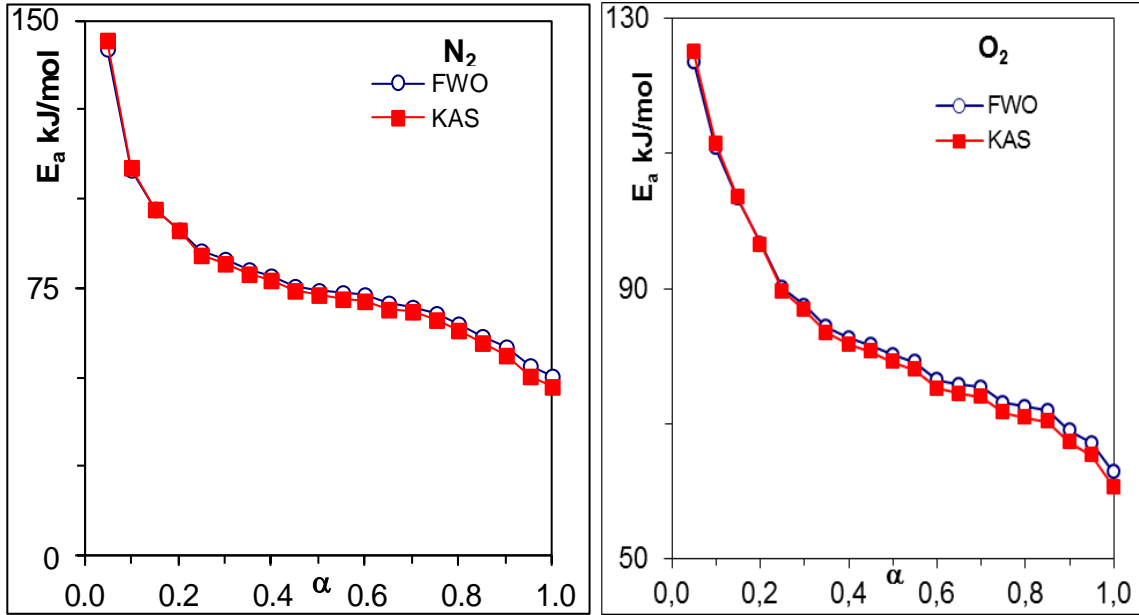


Şekil 14. Azot (sol) ve Oksijen (sağ) ortamlarında kurşun asetat trihidrat tuzunun tüm dehidrasyon reaksiyonu için E_a - α değişim grafiği

Şekilden de görüldüğü gibi azot atmosferi için $\alpha=0.808$, oksijen atmosferi için $\alpha=0.804$ dehidrasyon kesirlerinde aktivasyon enerjisi değerleri minimum seviyeye inmiştir. Bu dehidrasyon kesirlerine karşılık gelen sıcaklık ve zaman değerleri esas alınarak iki ardışık dehidrasyon basamağı birbirinden ayrılmış ve kendi içerisinde ayrıca incelenmiştir.

Şekil 15, azot ve oksijen ortamlarında dehidrasyon 1 reaksiyonu için E_a - α değişim grafiklerini göstermektedir. Her iki ortam için de aktivasyon enerjisi değerlerinin dehidrasyon kesri ile değişimi benzerdir. Aktivasyon enerjisi olay başlangıcında yüksektir (azot atm. ort.:143.644 kJ/mol, oksijen atm. ort.: 124.295 kJ/mol) ve reaksiyonun ilerlemesi ile sürekli olarak azalmakta, sonlanma anında minimuma ulaşmaktadır (azot atm. ort.: 51.944 kJ/mol, oksijen atm. ort.:661.193 kJ/mol).

Seçilmiş dehidrasyon kesri değerleri için (α : 0.10-0.20-0.30-0.40-0.50-0.60-0.70-0.80-0.90) FWO ve KAS metotları ile çizilmiş hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, regresyon analizleri ile birlikte sırasıyla Tablo 4 te verilmiştir.



Şekil 15. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi

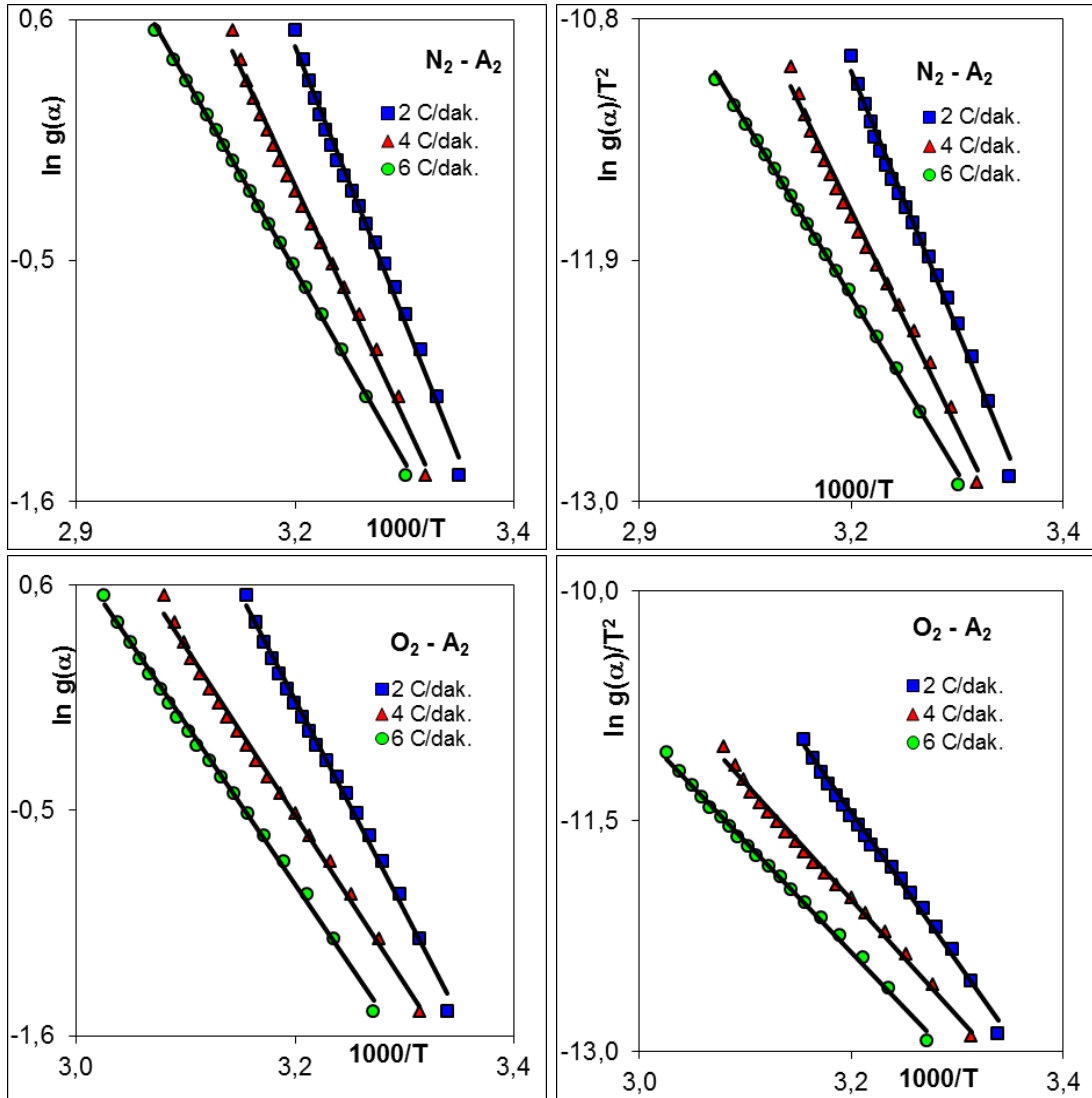
Tablo 4. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri

α	N_2				O_2			
	FWO		KAS		FWO		KAS	
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2
0.10	108.447	0.992	108.982	0.991	110.791	0.968	111.450	0.965
0.20	91.646	0.992	91.243	0.991	96.669	0.987	96.535	0.985
0.30	82.907	0.995	82.005	0.994	87.485	0.995	86.831	0.994
0.40	78.520	0.995	77.351	0.994	82.622	0.999	81.683	0.999
0.50	74.647	0.992	73.247	0.991	80.182	0.997	79.082	0.997
0.60	72.972	0.992	71.454	0.991	76.462	0.999	75.145	0.998
0.70	70.003	0.987	68.303	0.985	75.359	1.000	73.960	1.000
0.80	65.058	0.986	63.074	0.983	72.461	1.000	70.884	0.999
0.90	58.548	0.971	56.188	0.965	68.972	0.997	67.183	0.996
Ort.	78.083	0.989	76.872	0.987	83.445	0.993	82.528	0.993

Modelden bağımsız olarak aktivasyon enerjisi değerlerinin hesaplanmasının ardından reaksiyonda etkin olan model belirlenmeye çalışılmış, bu amaçla Teorik Bölümde ayrıntıları ile verilen $g(\alpha)$ model denklemleri kullanılmıştır. En uygun modelin seçilmesinde aşağıda verilen koşullar birlikte değerlendirilmiştir.

- Yapılan hesaplamalar sonucunda çizilen grafiklerin regresyon analizi değerlerinin yükseklığı,
- Her bir model ile üç farklı ısıtma hızında belirlenen aktivasyon enerjisi değerleri ortalamasının modelden bağımsız olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ortalamasına yakınlığı,
- Her bir model için üç farklı ısıtma hızında belirlenen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirine uyumu (düşük standart sapmasının olması).

Tüm ısıtma hızları ve atmosfer koşulları için A2 (iki boyutlu çekirdeklenme) modelinin etkin olduğu belirlenmiştir. A2 denkleminin FWO ve KAS denklemlerine uyarlanması sonucu çizilen grafikler Şekil 16 da verilmiştir.



Şekil 16. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için en uyumlu model denklemin (A_2) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikler

Azot ve oksijen atmosferlerinde modelden bağımsız olarak yapılan hesaplamalar sonucu çizilen E_a - α değişim grafiklerinin benzer olması, her iki atmosferdeki dehidrasyon reaksiyonlarının aynı model ile gerçekleşebileceğini göstermekte idi. Nitekim modelleme çalışmaları sonucu beklenti doğrulanmış, her iki atmosfer için de en uyumlu modelin A_2 olduğu sonucuna varılmıştır. Dehidrasyon reaksiyonuna en çok uyum gösteren A_2 modeli ile ikinci derece uyum gösteren $A_{1.5}$ modeli için hesaplanmış ortalama aktivasyon enerjisi değerleri, standart sapma ve regresyon analizi değerleri ile birlikte Tablo 5 te verilmiş olup kıyaslama olması açısından aynı tabloda modelden bağımsız yöntemlerle hesaplanan ortalama aktivasyon enerjisi değerleri de vurgulanmıştır.

Tablo 5. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri

Ortam	Yöntem	Modele Bağımlı FWO				Modele Bağımlı KAS			
		R^2	S.S	E_a kJ/mol	M.Bğmsz FWO E_a kJ/mol	R^2	S.S	E_a kJ/mol	M.Bğmsz KAS E_a kJ/mol
N_2	A_2	0.996	11.863	67.610	78.091	0.996	12.569	65.884	76.481
	$A_{1.5}$	0.996	15.818	90.146		0.996	16.728	89.587	
O_2	A_2	0.997	10.563	69.558	83.183	0.996	11.187	67.946	82.246
	$A_{1.5}$	0.997	14.084	92.744		0.996	14.890	92.333	

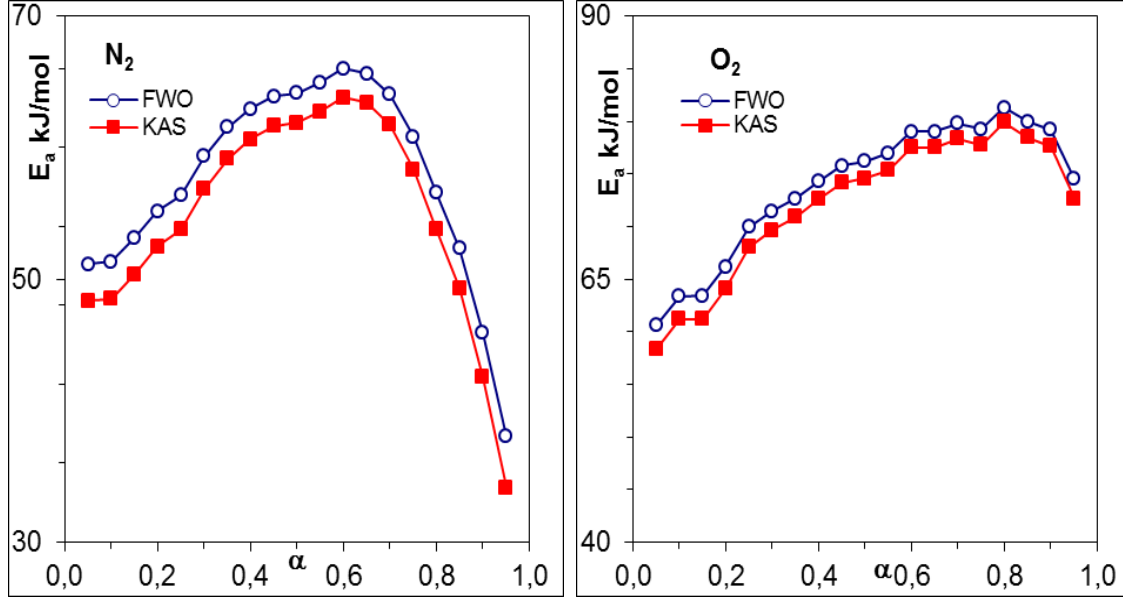
Dehidrasyon olayına en uyumlu model denklemin seçilmesi ve bu model denklem için çizilen grafiklerde y eksenini kesim noktasının belirlenmesinin ardından Arrhenius faktörü, A, hesaplanabilmekte, bu değer kullanılması ile aktiflenmiş komplekse ait ΔS^* , ΔG^* termodinamik parametreleri belirlenebilmektedir. Tablo 6 da A_2 model denkleminin kullanılması sonucu hesaplanmış termodinamik büyüklükler verilmiştir.

Tablo 6. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon I reaksiyonu için uyumlu model denklemin (A_2) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler

Ortam	Yöntem	R^2	S.S	E_a kJ/mol	$\ln A$	ΔH^* kJ/mol	ΔS^*	ΔG^*
							J/mol.K	kJ/mol
N_2	M.Bğmlı FWO	0.996	11.863	67.610	24.498	64.977	-41.737	78.343
	M.Bğmlı KAS	0.996	12.569	65.884	23.710	63.251	-48.283	78.703
O_2	M.Bğmlı FWO	0.997	10.563	69.558	25.307	66.932	-34.986	78.096
	M.Bğmlı KAS	0.996	11.187	67.946	24.587	65.321	-40.970	78.384

2.25 mol suyun uzaklaştığı dehidrasyon I olayının ayrıntılı bir şekilde incelenmesinin ardından 1 mol suyun uzaklaşmasına karşılık gelen dehidrasyon II olayının incelenmesi aşamasına geçilmiştir. Bu amaçla öncelikle farklı α değerlerinde

modelden bağımsız olarak aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmış ve dehidrasyon kesrine (α) bağlı değişimi incelenmiştir. Elde edilen E_a - α değişim grafiği Şekil 17 de sunulmuştur.



Şekil 17. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi

Azot atmosferinde dehidrasyon aktivasyon enerjisi reaksiyonun ilerlemesi ile yükselmekte $\alpha=0.60$ ta en yüksek değerine ulaşmakta (ort.: 61.102 kJ/mol), daha sonra sürekli olarak düşmektedir. Ortalama aktivasyon enerjisi FWO ve KAS metotları için sırasıyla 57.546 ve 54.920 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Oksijen atmosferindeki E_a - α değişim eğilimi kısmen farklılaşmıştır. Dehidrasyon olayının ilerlemesi ile sürekli olarak artan aktivasyon enerjisi $\alpha=0.80$ de en yüksek değerine (80.603 kJ/mol) ulaşır, daha sonra ise kısmen düşer. Ortalama aktivasyon enerjisi azot atmosferindeki değerlere göre daha yüksek olup FWO ve KAS metotları için sırasıyla 73.840 ve 72.104 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Seçilmiş dehidrasyon kesri değerleri için (α : 0.10-0.20-0.30-0.40-0.50-0.60-0.70-0.80-0.90) FWO ve KAS metotları ile çizilmiş hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, regresyon analizleri ile birlikte sırasıyla Tablo 7 de verilmiştir. Tablo incelendiğinde özellikle azot atmosferindeki regresyon analizi değerlerinin düşük olduğu gözlenmektedir. Kurşun Asetat Trihidratın Termal Analizi kısmında anlatıldığı gibi dehidrasyon II reaksiyonu tuzun hidrate halinin erime olayı ile karışmakta ve iki

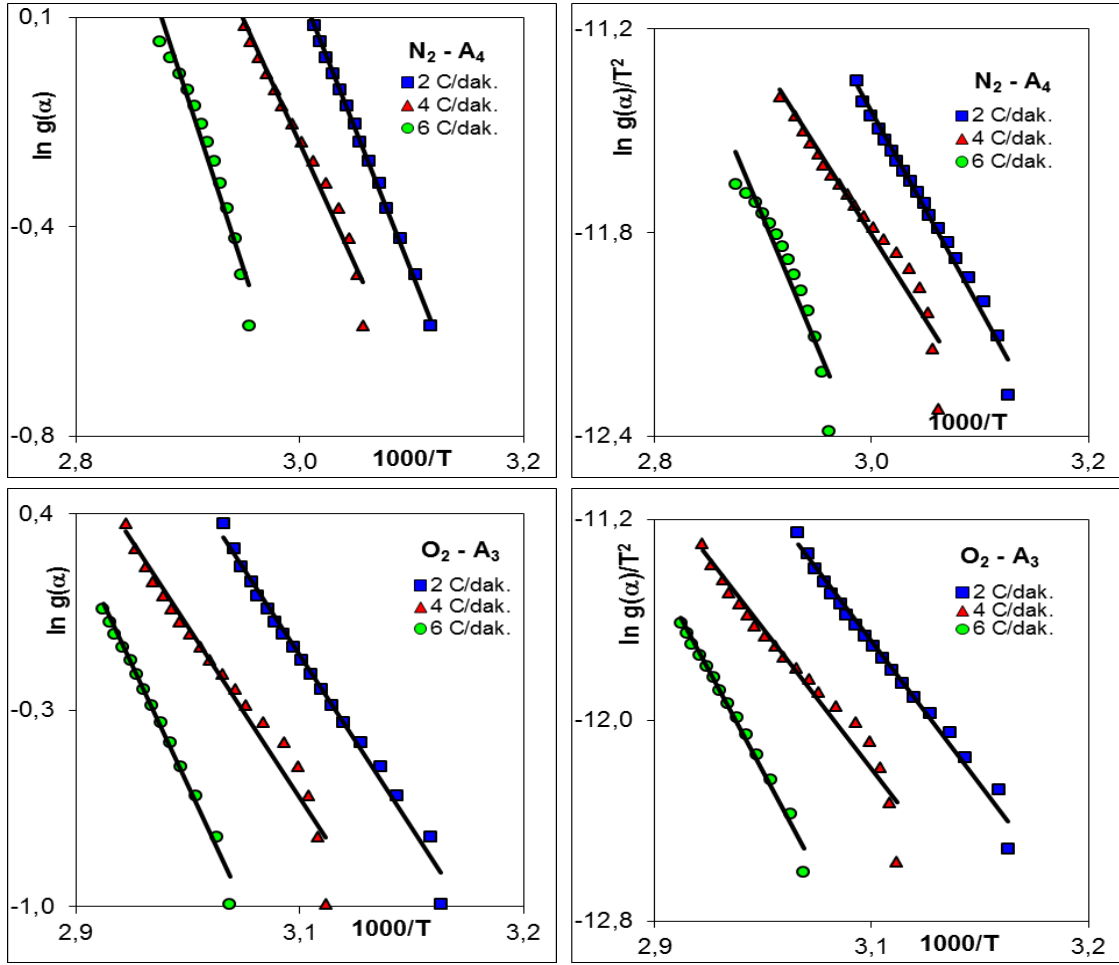
olay eş zamanlı olarak gözlenmektedir. Olaylar birbirinden ayırt edilemediği için regreyon analizi değerleri düşük çıkmıştır.

Tablo 7. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri

α	N_2				O_2			
	FWO		KAS		FWO		KAS	
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R_2
0.10	51.322	0.914	48.495	0.895	63.368	0.953	61.190	0.945
0.20	55.160	0.871	52.493	0.847	66.174	0.934	64.103	0.923
0.30	59.333	0.891	56.856	0.871	71.463	0.970	69.640	0.965
0.40	62.951	0.927	60.638	0.913	74.290	0.981	72.593	0.978
0.50	64.143	0.946	61.869	0.936	76.196	0.989	74.577	0.988
0.60	66.010	0.962	63.812	0.955	79.003	0.996	77.511	0.995
0.70	64.059	0.957	61.732	0.948	79.817	0.996	78.348	0.996
0.80	56.585	0.931	53.830	0.916	81.308	0.998	79.898	0.998
0.90	45.891	0.902	42.521	0.876	79.214	0.998	77.670	0.998
Ort.	58.384	0.922	55.805	0.906	74.537	0.980	72.837	0.976

Dehidrasyon II olayı aktivasyon enerjisi değerlerinin modelden bağımsız FWO ve KAS metotları ile incelenmesinin ardından modelleme çalışmalarına başlanmıştır. Dehidrasyon tüm çalışma atmosferlerinde çekirdeklenme modeli ile uyum göstermekte olup yalnızca modele ait indis değerleri (Azot: A_4 , oksijen: A_3) farklılaşmaktadır. Modelden bağımsız yapılan çalışmalar sonucu elde edilen E_a - α değişim grafiklerinin her iki atmosfer ortamında farklı eğilimde olması model indis değerindeki farklılaşmayı açıklamaktadır. Uyumlu model denklemlerin kullanımı ile elde edilen grafikler Şekil 18 de verilmiştir.

Tablo 8 de dehidrasyon II reaksiyonunu en iyi tanımlayan ilk iki model belirtilmiş, bu model denklemlerin kullanılması ile hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri, modelden bağımsız olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca model denklemin üç farklı ısıtma hızına uygulanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirlerine uyumunu ifade eden standart sapma değerleri ve model denklemin kullanımı ile çizilen grafiklerin doğru denklemine uyumunu ifade eden regresyon analizi değerleri hesaplanmış ve aynı tabloda sunulmuştur.



Şekil 18. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: A₄, oksijen: A₃) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri

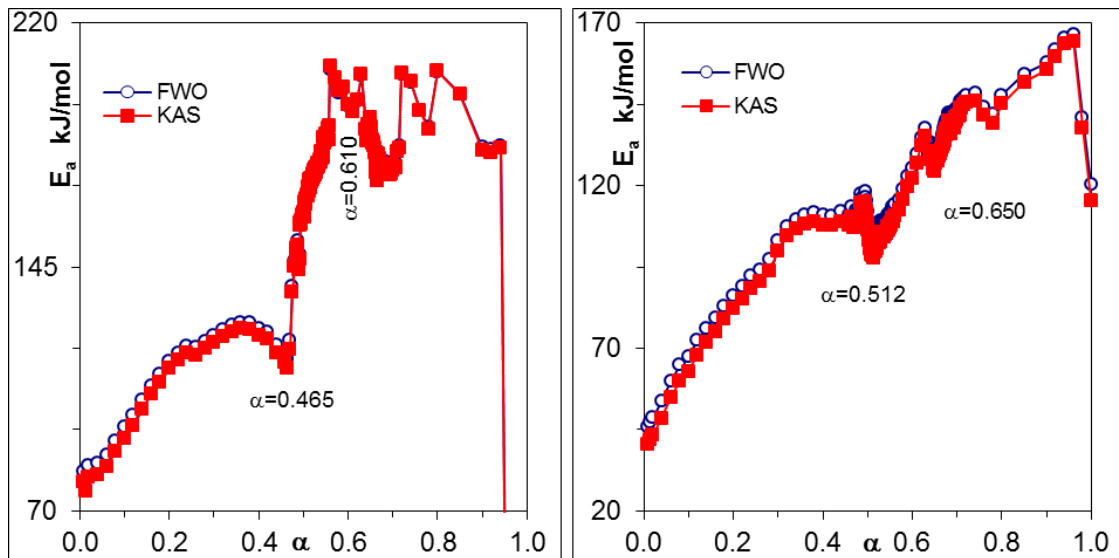
Tablo 8. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri

Ortam	Yöntem	Modele Bağımlı FWO				Modele Bağımlı KAS			
		Model	R ²	S.S	E _a kJ/mol	R ²	S.S	E _a kJ/mol	M.Bğmsz KAS E _a kJ/mol
N ₂	A ₄	0.954	10.543	54.042	53.841	0.944	10.994	51.274	51.016
	A ₃	0.954	14.057	72.055		0.946	14.691	70.220	
O ₂	A ₃	0.979	15.060	73.259	73.840	0.976	15.760	71.527	72.104
	A ₄	0.979	11.295	54.944		0.974	11.801	52.264	

Tablo 9. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait dehidrasyon II reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: A₄, oksijen: A₃) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler

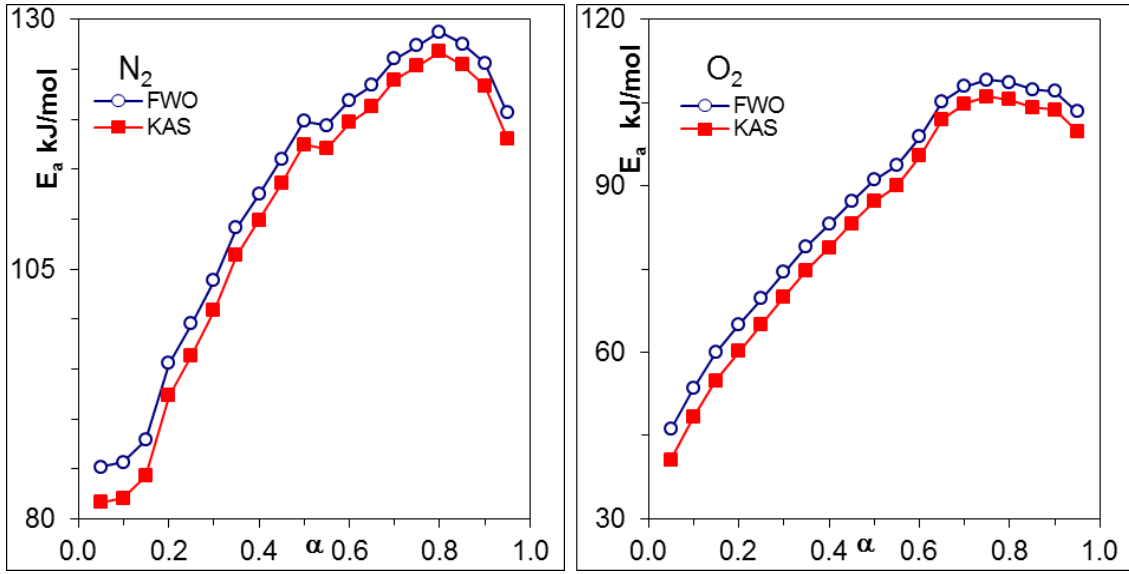
Ortam	Yöntem	R ²	S.S	E _a kJ/mol	ln A	ΔH* kJ/mol	ΔS*	ΔG*
							J/mol.K	kJ/mol
N ₂	M.Bğmlı FWO	0.954	10.543	54.041	18.057	51.236	-95.806	83.390
	M.Bğmlı KAS	0.944	10.994	51.274	16.699	48.469	-107.098	84.418
O ₂	M.Bğmlı FWO	0.979	15.060	73.259	25.103	70.482	-37.152	82.724
	M.Bğmlı KAS	0.976	15.760	71.527	24.587	68.749	-40.970	78.384

Dehidrasyon I ve II olaylarının tamamlanmasından ardından oluşan anhidrit kurşun asetat kısmen kararlılık göstermekte 460K'ne kadar etkin bir bozunmaya uğramamaktadır. 460K sıcaklığın üzerinde önce anhidrit bileşik erimiş, daha sonra üç basamakta parçalanarak oksit formlarına dönüşmüştür. Bozunma kademelerini kesin bir şekilde ayırmasını sağlamak için başlangıçta tüm bozunma bölgesi çok sık α değerleri ile taranmış, aktivasyon enerjisinin minimum değere düştüğü bozunma kesri değerleri takip edilmiştir. Azot atmosferinde aktivasyon enerjisinin sırasıyla $\alpha=0.465$ ve $\alpha=0.610$ değerlerinde, oksijen atmosferinde sırasıyla $\alpha=0.512$ ve $\alpha=0.650$ değerlerinde minimuma ulaştığı tespit edilmiştir. Bu bozunma kesirlerindeki sıcaklık ve zaman değerleri kullanılarak üç bozunma reaksiyonunun başlangıç ve bitiş sınırları ayrılmıştır. Tüm bozunma reaksiyonu için hazırlanan ve söz konusu ayırımın yapıldığı E_a- α değişim grafiği Şekil 19 da verilmiştir.



Şekil 19. Azot (sol) ve Oksijen (sağ) ortamlarında kurşun asetat trihidrat tuzunun tüm bozunma reaksiyonu için E_a - α değişim grafiği

Bozunma reaksiyonlarına ait sınır aralıklarının belirlenmesinin ardından her bir bozunma reaksiyonu kendi içerisinde ayrıca incelenmiştir. Şekil 20 bozunma I reaksiyonuna ait E_a - α değişim grafiklerini göstermektedir. Her iki atmosfer ortamında da E_a - α değişimi benzerdir. Reaksiyon boyunca aktivasyon enerjisi artmış, yalnızca reaksiyonun sonlanma bölgesinde ($\alpha=0.80$ den sonra) kısmi bir düşme gözlenmiştir. Ortalama aktivasyon enerjisi değerleri azot ve oksijen atmosferleri için sırasıyla 111.079 ve 84.852 kJ/mol dır.



Şekil 20. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin bozunma kesri ile değişimi

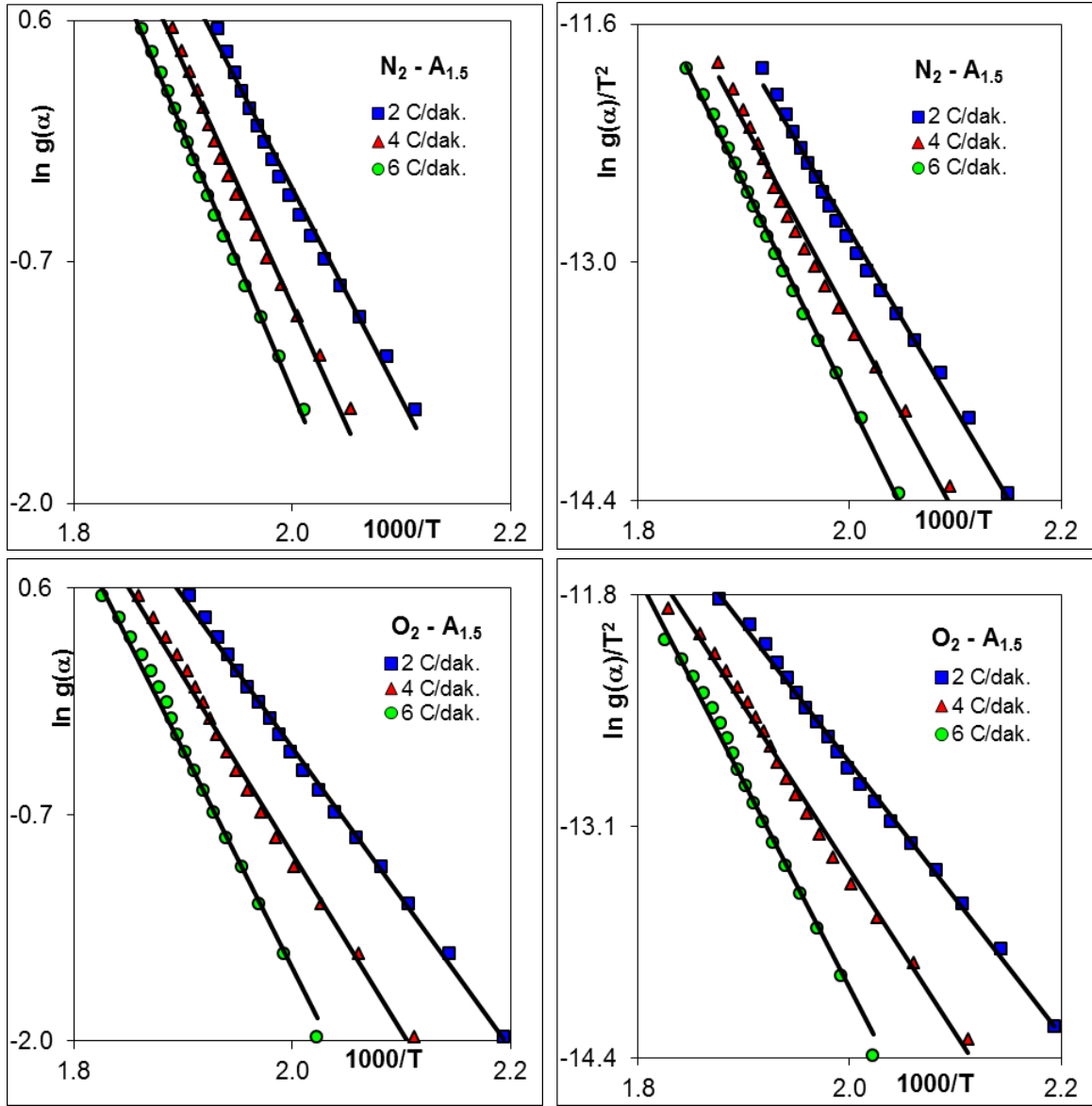
Seçilmiş dehidrasyon kesri değerleri için (α : 0.10-0.20-0.30-0.40-0.50-0.60-0.70-0.80-0.90) FWO ve KAS metotları ile çizilmiş hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, regresyon analizleri ile birlikte sırasıyla Tablo 10 da verilmiştir.

Tablo 10. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri

α	N_2				O_2			
	FWO		KAS		FWO		KAS	
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R_2
0.10	53.510	0.995	48.268	0.993	57.526	0.991	52.465	0.988
0.20	64.987	1.000	60.136	1.000	67.635	1.000	62.904	1.000
0.30	74.453	1.000	69.953	1.000	78.210	1.000	73.883	0.999
0.40	83.035	1.000	78.872	1.000	86.365	1.000	82.359	0.999
0.50	91.020	0.999	87.187	0.999	92.809	0.999	89.056	0.999
0.60	98.850	0.999	95.361	0.999	103.009	0.999	99.719	0.998
0.70	107.893	0.997	104.797	0.997	110.517	0.998	107.539	0.997
0.80	108.660	0.997	105.524	0.996	109.216	0.999	106.089	0.999
0.90	107.041	0.998	103.720	0.998	109.358	0.997	106.112	0.997
Ort.	87.717	0.998	83.758	0.998	90.516	0.998	86.681	0.997

Modelden bağımsız olarak yapılan çalışmaların ardından modelleme çalışmaları yapılmış ve her iki atmosfer ortamında da bozunma I reaksiyonun $A_{1.5}$ modeli ile gerçekleştiği bulunmuştur. Modelden bağımsız çalışmalar sonucu hazırlanan E_a - α değişim grafiklerinin benzer eğilim göstermesi, reaksiyon modellerinin aynı oluşunu doğrulamaktadır. Şekil 21 de $A_{1.5}$ denkleminin FWO ve KAS denklemlerine uyarlanması sonucu çizilen grafikler verilmiştir.

Tablo 11 de bozunma I reaksiyonunu en iyi tanımlayan ilk iki model belirtilmiş, bu model denklemlerin kullanılması ile hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri, modelden bağımsız olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca model denklemin üç farklı ısıtma hızına uygulanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirlerine uyumunu ifade eden standart sapma değerleri ve model denklemin kullanımı ile çizilen grafiklerin doğru denklemine uyumunu ifade eden regresyon analizi değerleri hesaplanmış ve aynı tabloda sunulmuştur.



Şekil 21. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için en uyumlu model denklemin ($A_{1.5}$) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikler

Tablo 11. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri

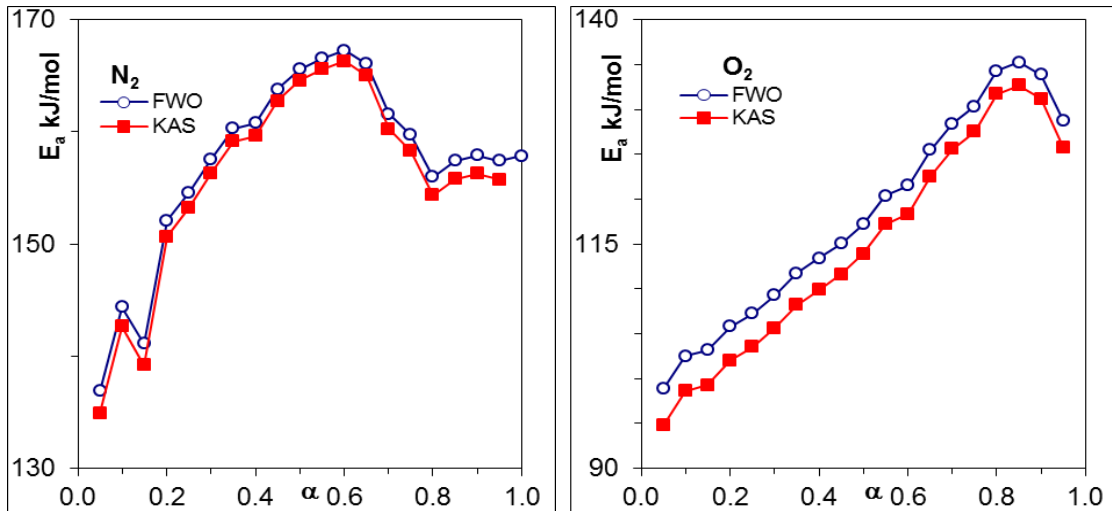
Ortam	Yöntem	Modele Bağımlı FWO				Modele Bağımlı KAS			M.Bğmsz KAS E_a kJ/mol
		Model	R^2	S.S	E_a kJ/mol	R^2	S.S	E_a kJ/mol	
N ₂	A _{1.5}	0.994	10.994	99.031	110.166	0.993	10.110	95.768	112.818
	R ₂	0.997	12.319	127.288		0.997	12.777	125.488	
O ₂	A _{1.5}	0.994	15.640	82.741	78.091	0.992	16.195	78.568	76.481
	R ₂	0.983	19.416	105.583		0.980	20.166	102.592	

Bozunma I reaksiyonunu en iyi tanımlayan modelin belirlenmesinin ardından bu model denklem esas alınarak aktiflenmiş komplekse ait termodinamik parametreler hesaplanmış ve toplu olarak Tablo 12 de sunulmuştur.

Tablo 12. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma I reaksiyonu için uyumlu model denklemin ($A_{1.5}$) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler

Ortam	Yöntem	R^2	S.S	E_a kJ/mol	$\ln A$	ΔH^* kJ/mol	ΔS^*	ΔG^*
							J/mol.K	kJ/mol
N_2	M.Bğmlı FWO	0.994	10.994	99.031	21.431	94.774	-71.231	131.110
	M.Bğmlı KAS	0.993	10.110	95.768	20.475	91.511	-79.171	131.904
O_2	M.Bğmlı FWO	0.994	15.640	82.741	17.424	78.453	-104.604	132.134
	M.Bğmlı KAS	0.992	16.195	78.568	16.081	74.280	-115.765	133.694

Bozunma I reaksiyonunun kinetik ve termodinamik incelemesinin ardından $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 2PbO$ ara ürününün oluştuğu Bozunma II reaksiyonu için kinetik ve termodinamik hesaplamalara geçilmiştir. Öncelikle modelden bağımsız FWO-KAS yöntemleri kullanılmış ve Şekil 22 de verilen E_a - α değişim grafikleri hazırlanmıştır. Her iki atmosferde aktivasyon enerjisinin bozunma kesri ile değişim eğilimi birbirinden farklıdır. Azot atmosferinde E_a $\alpha=0.6$ bozunma kesrine kadar sürekli artmış ($\alpha=0.2$ hariç) bu bozunma kesrinde en yüksek değerine (166.796) ulaştıktan sonra $\alpha=0.8$ mol kesrine kadar düşmüş, daha sonra ise kısmen yükselmiştir. Ortalama aktivasyon enerjisi 114.554 kJ/mol dür. Oksijen atmosferinde ise E_a reaksiyonun ilerlemesi ile artmış, yalnızca reaksiyonun sonlanma ($\alpha=0.85$ ten sonra) bölgesinde kısmen düşmüştür. Ortalama aktivasyon enerjisi 116.376 kJ/mol dür.



Şekil 22. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi

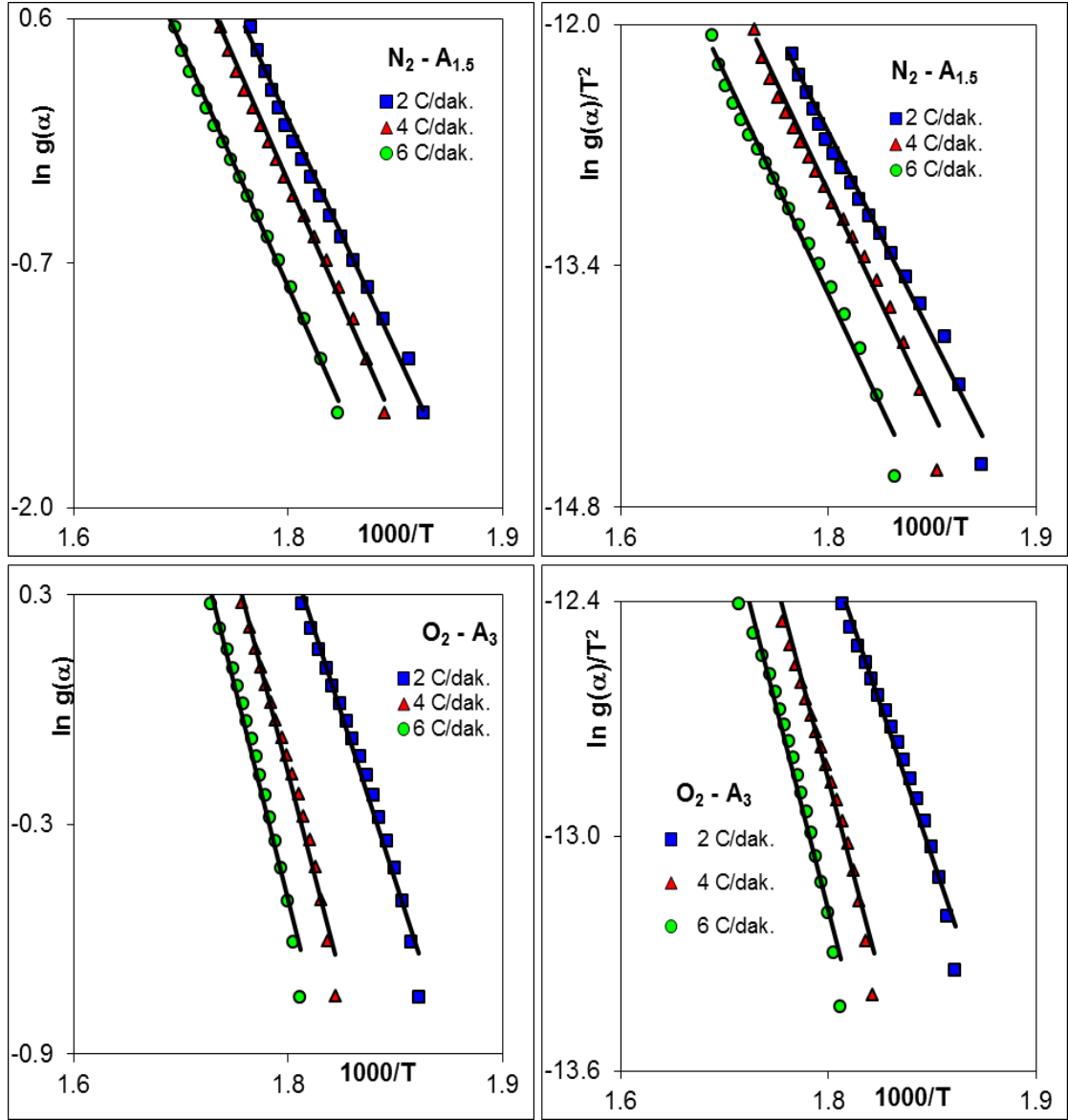
Seçilmiş bozunma kesri değerleri için (α : 0.10-0.20-0.30-0.40-0.50-0.60-0.70-0.80-0.90) FWO ve KAS metotları ile çizilmiş hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, regresyon analizleri ile birlikte sırasıyla Tablo 13 te verilmiştir.

Tablo 13. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri

α	N_2				O_2			
	FWO		KAS		FWO		KAS	
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2
0.10	98.876	0.997	94.829	0.997	102.496	0.993	98.576	0.992
0.20	100.443	0.995	96.412	0.994	105.790	0.993	101.986	0.992
0.30	105.538	0.995	101.710	0.994	109.284	0.996	105.611	0.995
0.40	110.033	0.995	106.386	0.995	113.403	0.995	109.900	0.994
0.50	114.211	0.995	110.734	0.994	117.225	0.993	113.877	0.992
0.60	119.833	0.993	116.601	0.991	121.516	0.992	118.349	0.991
0.70	126.179	0.992	123.231	0.990	128.426	0.993	125.572	0.992
0.80	132.558	0.993	129.889	0.992	134.332	0.994	131.738	0.993
0.90	136.214	0.995	133.676	0.995	133.860	0.999	131.175	0.999
Ort.	115.987	0.994	112.607	0.994	118.481	0.994	115.198	0.993

Modelden bağımsız yapılan çalışmanın ardından modelleme çalışmalarına geçilmiştir. Her iki ortam için E_a - α değişim eğiliminin farklı olmasından ve reaksiyonun azot atmosferinde endotermik, oksijen atmosferinde egzotermik özellik göstermesinden de anlaşılacağı üzere azot ve oksijen atmosferlerindeki reaksiyon modelleri farklıdır. Azot atmosferinde $A_{1.5}$ modeline en iyi uyum gözlenirken, oksijen atmosferinde A3 modeli öne çıkmıştır. Şekil 23 te bu modellerin FWO ve KAS denklemlerine uyarlanması ile çizilen grafikler verilmiştir.

Tablo 14 te bozunma II reaksiyonunu en iyi tanımlayan ilk iki model belirtilmiş, bu model denklemlerin kullanılması ile hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri, modelden bağımsız olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca model denklemin üç farklı ısıtma hızına uygulanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirlerine uyumunu ifade eden standart sapma değerleri ve model denklemin kullanımı ile çizilen grafiklerin doğru denkleme uyumunu ifade eden regresyon analizi değerleri hesaplanmış ve aynı tabloda sunulmuştur.



Şekil 23. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: $A_{1.5}$, oksijen: A_3) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri

Tablo 14. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri

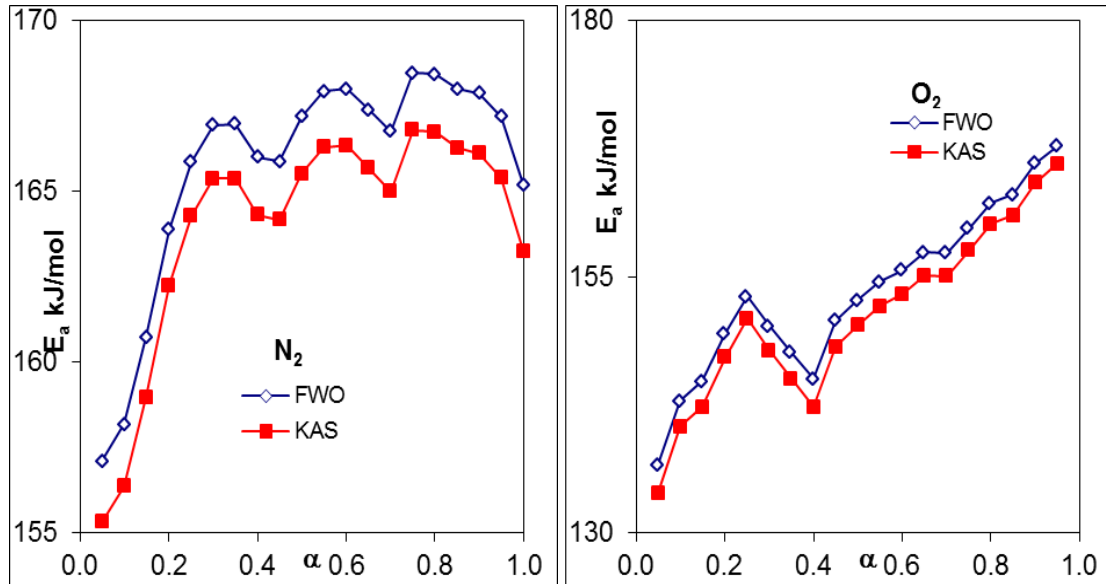
Ortam	Yöntem	Modele Bağımlı FWO				Modele Bağımlı KAS			
		Model	R^2	S.S	E_a kJ/mol	R^2	S.S	E_a kJ/mol	M.Bğmsz KAS E_a kJ/mol
N ₂	A _{1.5}	0.988	5.329	140.304	157.243	0.987	5.474	138.109	155.844
	R ₂	0.978	6.235	179.165		0.997	6.4253	178.982	
O ₂	A ₃	0.981	14.709	108.158	118.591	0.977	15.271	104.286	115.297
	A ₄	0.981	11.031	81.118		0.976	11.403	75.846	

Bozunma II reaksiyonu için yapılan modellemenin ardından, reaksiyonu en iyi tanımlayan model denklemler esas alınmış ve aktifleşmiş komplekse ait termodinamik hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 15 te verilmiştir.

Tablo 15. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma II reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: $A_{1.5}$, oksijen: A_3) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler

Ortam	Yöntem	R^2	S.S	E_a kJ/mol	ln A	ΔH^* kJ/mol	ΔS^*	ΔG^*
							J/mol.K	kJ/mol
N_2	M.Bğmlı FWO	0.988	5.329	140.304	27.586	135.540	-20.986	147.515
	M.Bğmlı KAS	0.993	5.474	138.109	27.090	133.346	-25.112	147.683
O_2	M.Bğmlı FWO	0.981	14.709	108.158	21.020	103.422	-75.533	146.235
	M.Bğmlı KAS	0.977	15.271	104.286	19.992	99.550	-84.076	147.214

Bozunma II reaksiyonunun ayrıntıları ile incelenmesinin ardından oksit ürünlerin oluştuğu bozunma III reaksiyonunun incelenmesine geçilmiştir. Diğer reaksiyonlarda olduğu gibi bu reaksiyon için de öncelikle modelden bağımsız kinetik analiz gerçekleştirilmiş, E_a - α değişim grafikleri hazırlanmıştır. Elde edilen grafikler Şekil 24 te, seçilmiş bozunma kesri değerleri için (α : 0.10-0.20-0.30-0.40-0.50-0.60-0.70-0.80-0.90) hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ve regresyon analizleri sırasıyla Tablo 16 da verilmiştir.

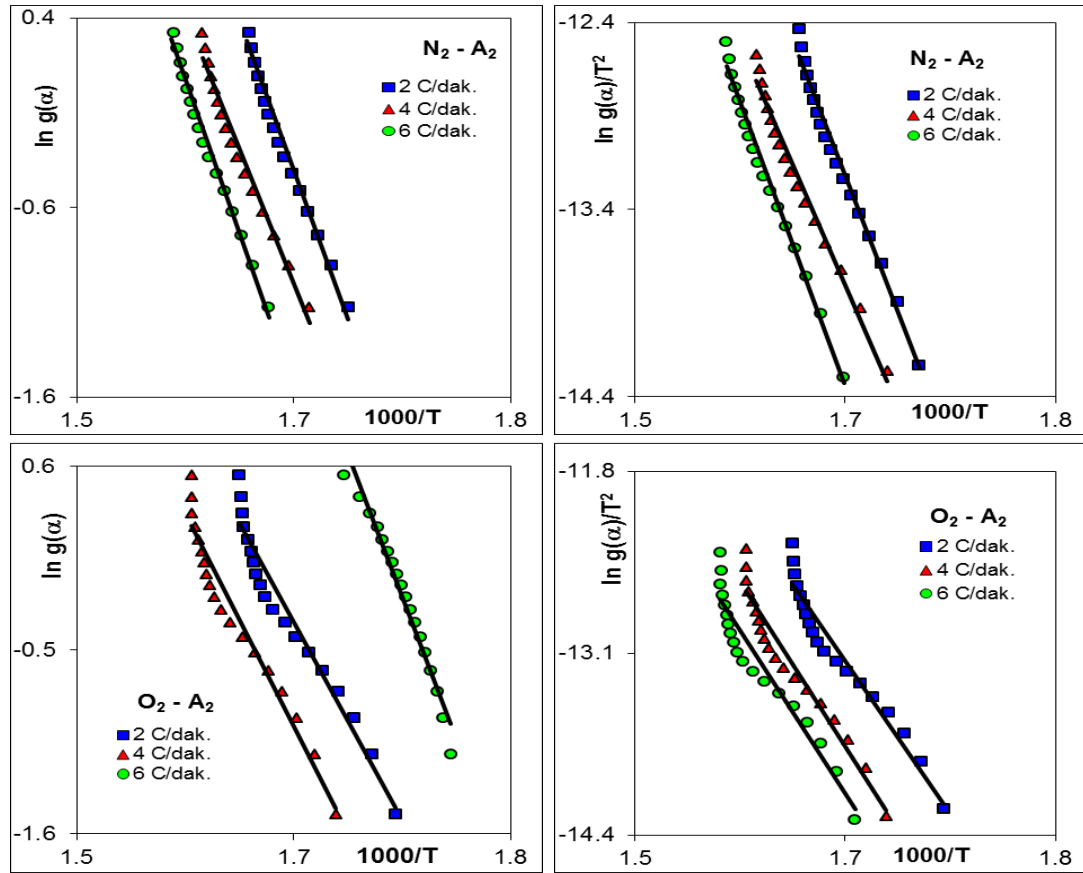


Şekil 24. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi

Tablo 16. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri

α	N_2				O_2			
	FWO		KAS		FWO		KAS	
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2
0.10	144.998	0.996	142.594	0.996	142.853	0.999	140.325	0.999
0.20	149.984	0.992	147.704	0.991	149.438	0.998	147.118	0.998
0.30	152.258	0.995	149.971	0.994	150.155	0.999	147.747	0.999
0.40	146.315	0.998	143.602	0.998	145.041	1.000	142.255	1.000
0.50	152.924	1.000	150.472	1.000	152.680	1.000	150.211	1.000
0.60	156.351	1.000	154.039	1.000	155.643	1.000	153.292	1.000
0.70	157.473	1.000	155.197	1.000	157.310	1.000	155.024	1.000
0.80	161.880	0.999	159.805	0.999	162.175	1.000	160.114	1.000
0.90	165.815	0.999	163.934	0.999	166.054	0.999	164.185	0.999
Ort.	154.222	0.998	151.924	0.997	153.483	0.999	151.141	0.999

Reaksiyon her iki ortamda da A_2 modeli ile gerçekleşmektedir. Bu modelin kullanımı ile çizilen grafikler Şekil 25 te verilmiştir.



Şekil 25. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için en uyumlu model denklemin ($A_{1,5}$) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikler

Tablo 17 de bozunma III reaksiyonunu en iyi tanımlayan ilk iki model belirtilmiş, bu model denklemlerin kullanılması ile hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri, modelden bağımsız olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca model denklemin üç farklı ısıtma hızına uygulanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirlerine uyumunu ifade eden standart sapma değerleri ve model denklemin kullanımı ile çizilen grafiklerin doğru denklemine uyumunu ifade eden regresyon analizi değerleri hesaplanmış ve aynı tabloda sunulmuştur.

Tablo 17. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri

Ortam	Yöntem	Modele Bağımlı FWO				Modele Bağımlı KAS			
		R ²	S.S	E _a kJ/mol	M.Bğmsz FWO E _a kJ/mol	R ²	S.S	E _a kJ/mol	M.Bğmsz KAS E _a kJ/mol
N ₂	A ₂	0.987	12.519	159.623	165.697	0.985	13.128	157.679	163.988
	A _{1.5}	0.987	16.692	212.830		0.986	17.517	213.642	
O ₂	A ₂	0.946	5.154	130.455	78.091	0.938	5.256	126.996	151.167
	A _{1.5}	0.946	6.872	173.940		0.939	7.063	172.733	

Tablo 18'de aktiflenmiş komplekse ait termodinamik parametreler sunulmuştur.

Tablo 18. Kurşun asetat trihidrat tuzuna ait bozunma III reaksiyonu için uyumlu model denklemin (A₂) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler

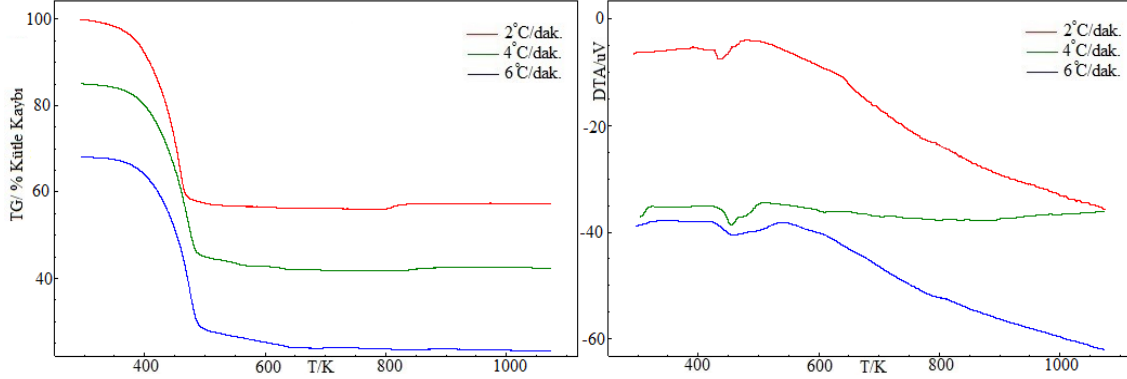
Ortam	Yöntem	R ²	S.S	E _a kJ/mol	ln A	ΔH* kJ/mol	ΔS*	ΔG*
							J/mol.K	kJ/mol
N ₂	M.Bğmlı FWO	0.987	12.519	159.623	29.104	154.469	-9.021	160.041
	M.Bğmlı KAS	0.985	13.128	157.679	28.710	152.526	-12.296	160.128
O ₂	M.Bğmlı FWO	0.946	5.154	130.455	23.328	125.296	-57.051	160.637
	M.Bğmlı KAS	0.938	5.256	126.997	22.535	121.837	-63.644	161.268

4.2 Kalay (II) Asetat

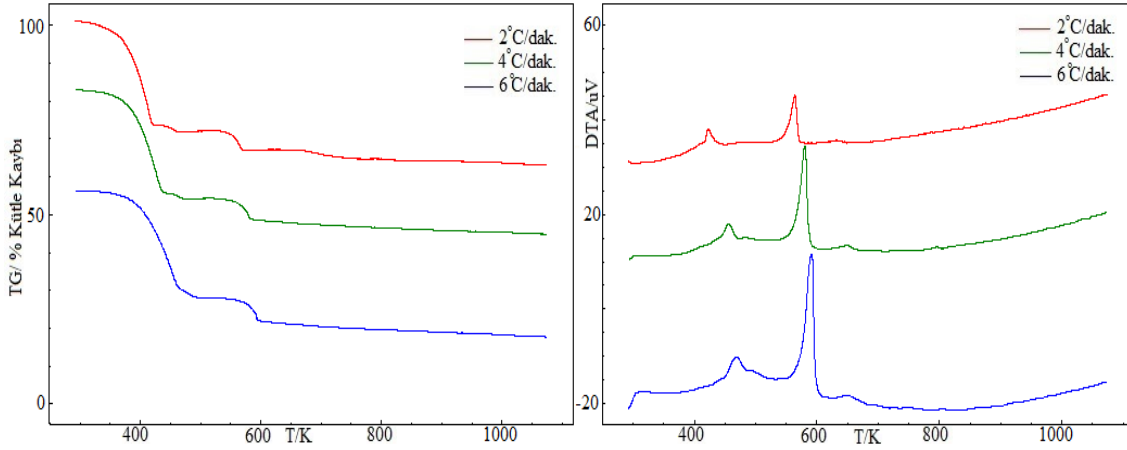
4.2.1 Kalay (II) Asetatın Termal Analizi

Bu tuzun termal analizi yapılırken bazı sıkıntılarla karşılaşmıştır. Başlangıçta örnek miktarı 11 mg alınmış, ancak bu miktarın fazla geldiği analiz sonrasında cihaz termoçiftlerine kalay oksit tozlarının yapıştığı görülmüştür. Cihaz termoçiftleri tamamen temizlenip, kalibrasyon işlemleri yapılmış ve daha az numune (7 mg) alınarak deneyler tekrarlanmıştır. Ancak elde edilen termogramlarda uyumluluğun olmadığı ve kütle kayıp değerlerinin her deneyde farklı çıktığı tespit edilmiştir. Bunun üzerine termoçiftlerin temizlenmesi tekrarlanmış, ağırlık ve sıcaklık kalibrasyonları yeniden yapılmıştır. Tüm

bu işlemlerin ardından stabil ve birbiri ile uyumlu termogramlar elde edilmiştir. Azot ve oksijen atmosferlerinde 2-4-6°C/dak. ısıtma hızları kullanılarak alınmış termogramlar sırasıyla Şekil 26 ve 27 de verilmiştir.



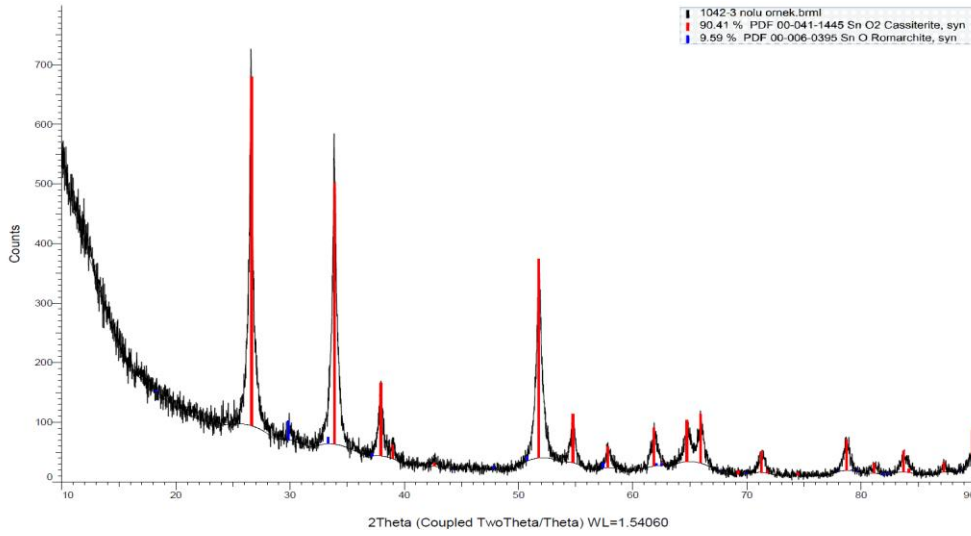
Şekil 26. Kalay (II) asetatın azot atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları



Şekil 27. Kalay (II) asetatın oksijen atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları

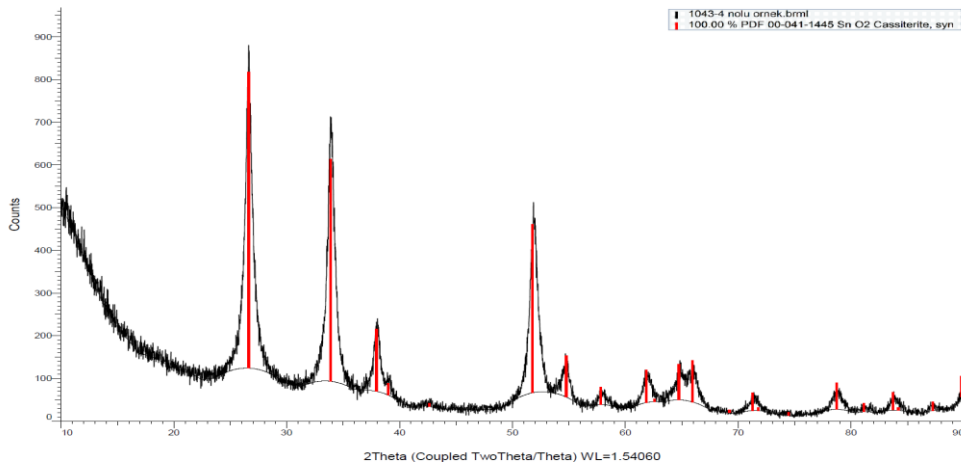
Termogramların incelenmesi ile kalay (II) asetatın azot ve oksijen atmosferindeki termal bozunma mekanizmalarının çok farklı olduğu anlaşılmaktadır.

Azot atmosferindeki termal bozunma tek basamakta tamamlanmakta ve $\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tuzu, %90.41 SnO_2 ve %9.59 SnO 'dan oluşan oksit karışımına parçalanmaktadır. Bu bozunmanın ara basamak içerip içermediği, kinetik analiz ile test edilmiş, çok küçük aralıklar ile arttırılan bozunma kesri değerleri için aktivasyon enerjisi değerleri hesaplanmış ancak aktivasyon enerjisininin minimuma inip tekrar yükseldiği herhangi bir nokta saptanmamıştır. DTA termogramlarında bozunmaya eşlik eden tek bir endotermik pikin olayın tek basamak üzerinden gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Söz konusu endotermik pik sıcaklıkları 2,4 ve 6°C/dak. ısıtma hızları için sırasıyla 440.04, 454.77, 458.38K olarak değişmektedir. Bozunma reaksiyonuna ait teorik kütle kaybı %36.979 olup deneysel değerden (ort.:43.457) bir miktar düşüktür. Bozunma ürününe ait X-Ray toz kırınım deseni Şekil 28 de görülmektedir.



Şekil 28. Kalay (II) asetatın azot atmosferinde gerçekleştirilen termal bozundurma işlemi sonucu elde edilen atığa ait X-Ray toz kırınım deseni

Oksijen atmosferindeki bozunma ardışık iki egzotermik basamak ile tamamlanmakta ve bozunma sonucu sadece SnO₂ ürünü oluşmaktadır. Bu olaya ait teorik kütle kaybı %36.332 olup denel değerden (ort.:%38.653) bir miktar düşüktür Kamali (2014) SnCl₂ nin oksijen atmosferindeki termal bozunmasını incelemiş ve işlem sonucu SnO₂ nin oluştuğunu belirtmiştir.. İlk egzotermik bozunma ortalama olarak 293-478K sıcaklık aralığında gerçekleşmekte ve %28.834 kütle kaybı ile sonuçlanmaktadır. Ara basamakta oluşan ürüne ait X-Ray analiz çalışması gerçekleştirilemediği için oluşan ürün hakkında net bilgi verilememektedir. İkinci egzotermik bozunmaya ait pikler daha şiddetli olup pik sıcaklıkları 2,4 ve 6°C/dak. ısıtma hızları için 564.17, 580.93 ve 592.38K olarak değişmektedir. Kalan atığa ait X-Ray toz kırınım deseni Şekil 29 da verilmiştir.



Şekil 29. Kalay (II) asetatın oksijen atmosferinde gerçekleştirilen termal bozundurma işlemi sonucu elde edilen atığa ait X-Ray toz kırınım deseni

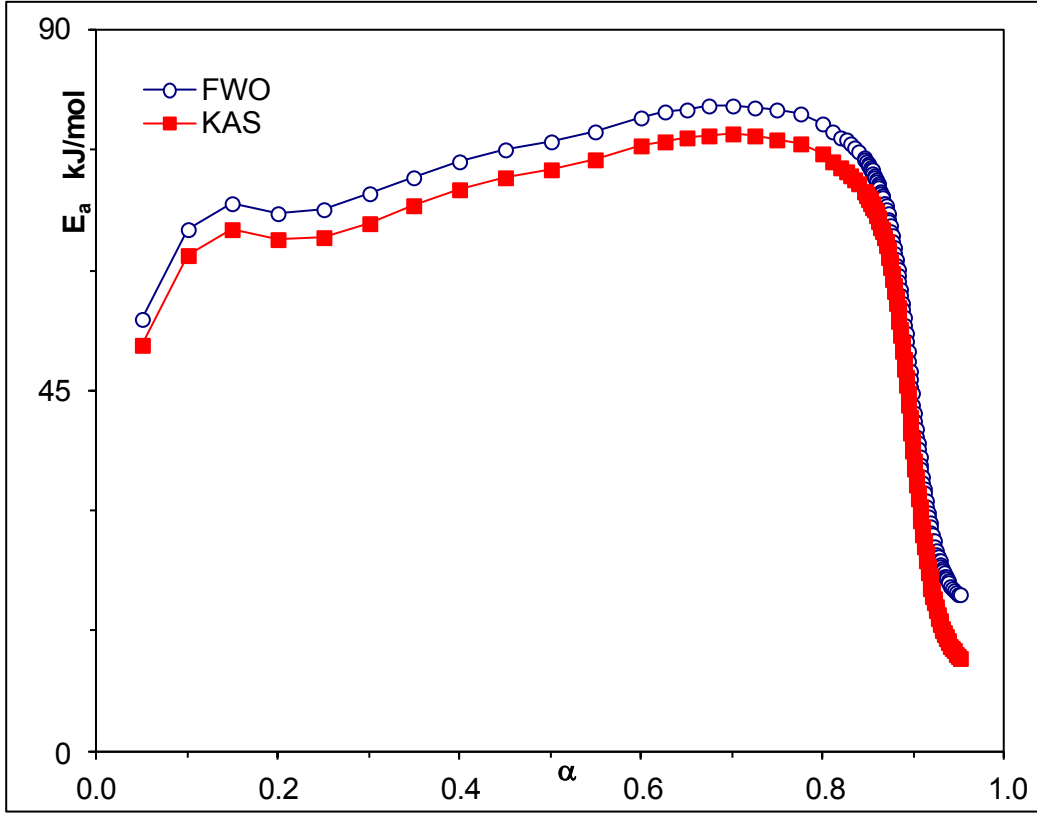
Her iki atmosfer ortamında elde edilen termal analiz bulguları Tablo 19 da verilmiştir.

Tablo 19. Kalay (II) asetat tuzunun bozunma reaksiyonları için farklı ortam ve ısıtma hızındaki termal analiz bulguları

Reak.	Atmosfer	Azot			Ort
	β °C/dak.	2	4	6	
Bozunma I	T_i K	294	296	294	295
	T_s K	1075	1075	1075	1075
	T_{pik} K	440.04	454.77	458.38	451.06
	% Δw (denel)	42.644	42.711	45.015	43.457
	% Δw (teorik)	37.007			
Reak.	Atmosfer	Oksijen			Ort.
	β °C/dak.	2	4	6	
Bozunma I	T_i K	292	295	293	293
	T_s K	463	479	492	478
	T_{pik} K	422.40	455.91	469.67	449.33
	% Δw (denel)	29.342	29.095	28.066	28.834
Bozunma II	T_i K	463	479	492	478
	T_s K	579	590	618	596
	T_{pik} K	617.72	630.79	638.25	628.92
	% Δw (denel)	5.028	6.509	6.677	6.071

4.2.2 Kalay (II) Asetatın Kinetik Analizi

Azot atmosferinde alınmış TG termogramları incelendiğinde kalay (II) asetatın tek basamakta kalay (II) oksite parçalandığı gözlenmektedir. Ancak olayın bitişine yakın (ort. 537 K'den sonra) TG termogramlarındaki eğimin farklılaşması bozunma esnasında herhangi bir ara ürünün oluşup oluşmadığını, dolayısıyla gözden kaçırılan bir ikinci bozunma basamağının var olup olmadığını gündeme getirmiştir. Bu durumu tam olarak tespit etmek amacı ile kinetik analiz sırasında ilgili sıcaklık bölgesinde çok sık aralıklarda inceleme yapılmış, aktivasyon enerjisi değerinin minimuma inip, daha sonra tekrar yükseldiği bozunma kesri olup olmadığı test edilmiştir. Şekil 30 da verilen E_a - α değişim grafiği incelendiğinde olayın sonlanmasına yakın aktivasyon enerjisi değerlerinin düştüğü, ancak tekrar bir yükselmenin var olmadığı, yani reaksiyonun tek basamakta tamamlandığı bilgisine ulaşılmıştır.



Şekil 30. Azot ortamında kalay (II) asetat tuzunun bozunma reaksiyonu için E_a - α değişim grafiği

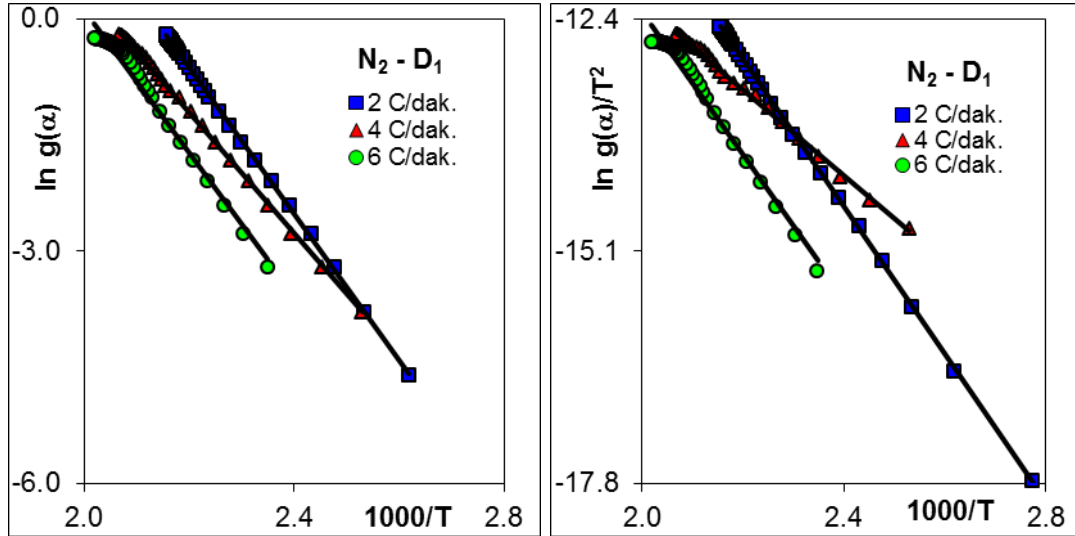
Bozunma ortalama aktivasyon enerjisi 64.666 kJ/mol dır. Aktivasyon enerjisi değerleri olay başlangıcından $\alpha=0.700$ bozunma kesrine kadar sürekli olarak artmış, ilgili bozunma kesrinde maksimuma ulaşmış (ort.:78.740 kJ/mol) daha sonra bozunma sonlanmasına kadar kademeli bir şekilde düşmüştür.

Seçilmiş bozunma kesri değerleri için (α : 0.10-0.20-0.30-0.40-0.50-0.60-0.70-0.80-0.90) FWO ve KAS metotları ile çizilmiş hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, regresyon analizleri ile birlikte sırasıyla Tablo 20 de verilmiştir.

Tablo 20. Kalay (II) asetat tuzunun azot ortamındaki bozunma reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri

α	FWO		KAS	
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2
0.10	65.108	0.998	61.972	0.997
0.20	67.221	1.000	63.818	1.000
0.30	69.508	1.000	65.975	1.000
0.40	73.665	1.000	70.151	1.000
0.50	76.100	1.000	72.553	1.000
0.60	79.136	0.996	75.627	0.995
0.70	80.511	0.991	76.970	0.989
0.80	78.358	0.987	74.607	0.984
0.90	42.253	0.953	36.331	0.929
Ort.	66.830	0.992	62.503	0.989

Modelden bağımsız olarak gerçekleştirilen çalışmanın ardından modelleme çalışmalarına geçilmiş, tüm ısıtma hızları için olayın 1 boyutlu difüzyon (D_1) modeli ile ilerlediği sonucuna varılmıştır. Bu model denklemin kullanımı ile elde edilen grafikler Şekil 31 de verilmiştir.



Şekil 31. Kalay (II) asetat tuzunun azot ortamındaki bozunma reaksiyonu için en uyumlu model denklemin (D_1) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri

Tablo 21 de bozunma I reaksiyonunu en iyi tanımlayan ilk iki model belirtilmiş, bu model denklemlerin kullanılması ile hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri, modelden bağımsız olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca model denklemin üç farklı ısıtma hızına uygulanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirlerine uyumunu ifade eden standart

sapma değerleri ve model denklemin kullanımı ile çizilen grafiklerin doğru denklemine uyumunu ifade eden regresyon analizi değerleri hesaplanmış ve aynı tabloda sunulmuştur.

Tablo 21. Kalay (II) asetat tuzunun azot ortamındaki bozunma reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri

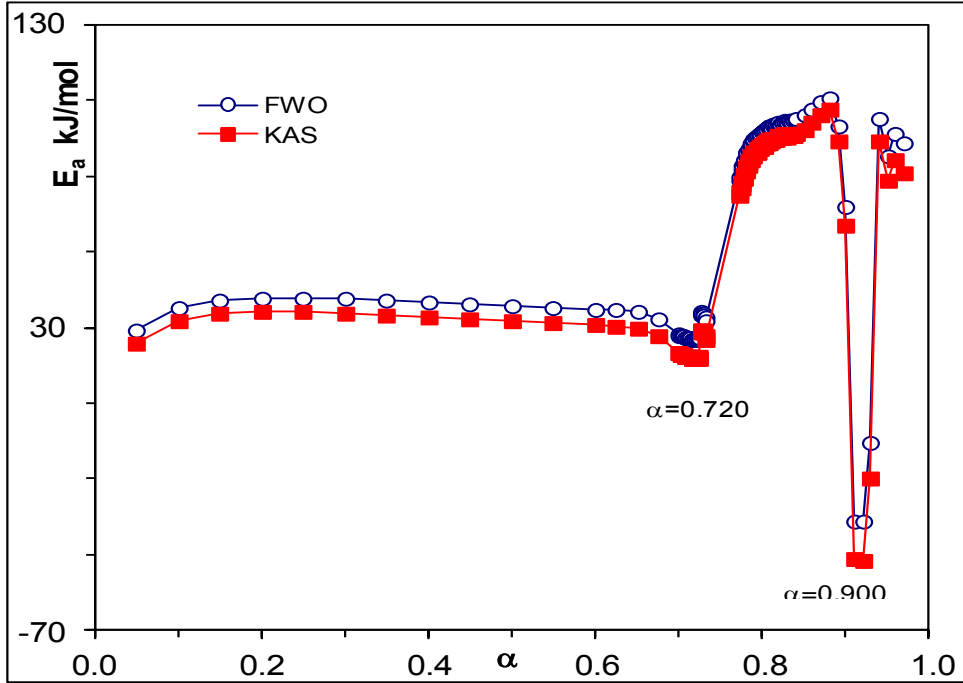
Yöntem	Modele Bağımlı FWO				Modele Bağımlı KAS			M.Bğmsz KAS E _a kJ/mol
	Model	R ²	S.S	E _a kJ/mol	R ²	S.S	E _a kJ/mol	
D ₁	0.994	6.865	69.632	66.830	0.993	7.308	65.852	62.503
D ₂	0.995	7.334	79.811		0.994	7.703	76.558	

Azot ortamındaki bozunma reaksiyonuna en uyumlu olan D1 model denkelmei esas alınarak ve aktifleşmiş komplekse ait termodinamik hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 22 de verilmiştir.

Tablo 22. Kalay (II) asetat tuzunun azot ortamındaki bozunma reaksiyonu için en uyumlu model denklemin (D₁) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler

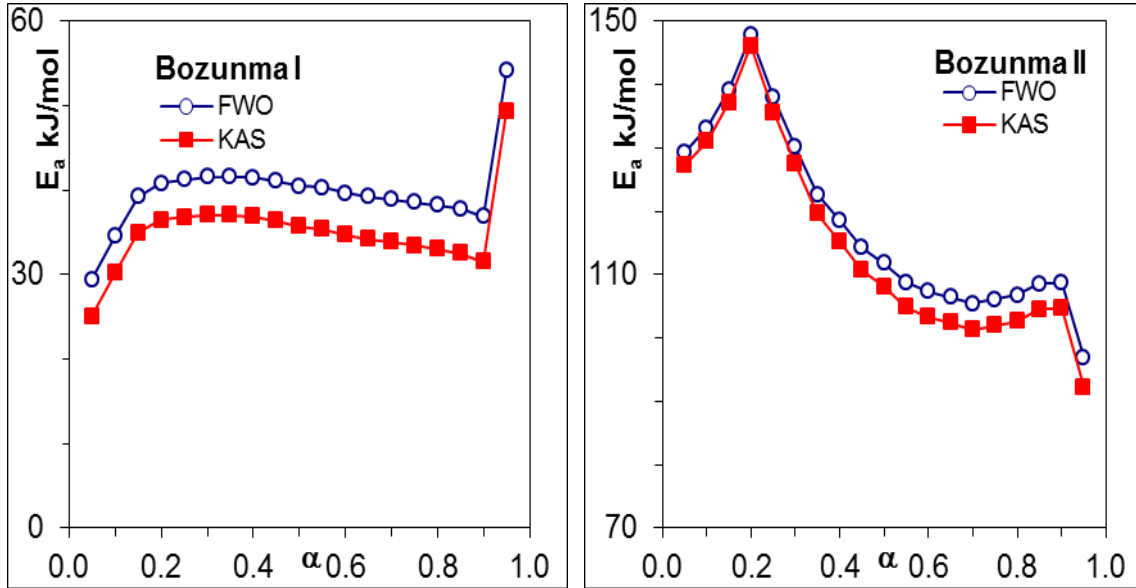
Yöntem	R ²	S.S	E _a kJ/mol	ln A	ΔH* kJ/mol	ΔS*	ΔG*
						J/mol.K	kJ/mol
M.Bğmlı FWO	0.994	6.865	69.632	15.780	65.529	-117.889	123.751
M.Bğmlı KAS	0.993	7.308	65.852	14.391	61.749	-129.437	125.691

Azot ortamındaki bozunma reaksiyonun ayrıntıları ile incelenmesinin ardından oksijen ortamındaki bozunma reaksiyonlarının incelenmesine geçilmiştir. “Kalay (II) Asetatın Termal Analizi” bölümün de de açıklandığı üzere oksijen ortamındaki bozunma reaksiyonu iki ardışık basamak ile tamamlanmaktadır. Bu reaksiyon basamaklarının başlangıç ve biti aralıklarının kesin olarak belirlemek amacı ile ayrıntılı kinetik inceleme yapılmış, E_a nın en küçük değere düştüğü α=0.724 ve α=0.900 bozunma kesirleri esas alınarak iki reaksiyonun bitiş sınırları belirlenmiştir. Şekil 32 de sözkonusu E_a-α değişim grafiği verilmiştir.



Şekil 32. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzunun tüm bozunma reaksiyonu için E_a - α değişim grafiği

Bozunma reaksiyonların başlangıç-bitiş sınırlarının net olarak tespit edilmesinin ardından her bir bozunma reaksiyonu kendi içerisinde ayrıca incelenmiştir. İncelemeler öncelikle modelden bağımsız metotlar kullanılarak gerçekleştirilmiş, E_a - α değişim grafikleri çizilmiştir. Şekil 33 bozunma I ve II reaksiyonları için aktivasyon enerjisinin bozunma kesri ile değişimini göstermektedir.



Şekil 33. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzunun bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için E_a - α değişim grafiği

Bozunma I reaksiyonu ortalama aktivasyon enerjisi 37.364 kJ/mol olup aktivasyon enerjisi olayın bitiş anında (α :0.95 bozunma kesrinde) ani bir şekilde yükselmektedir.

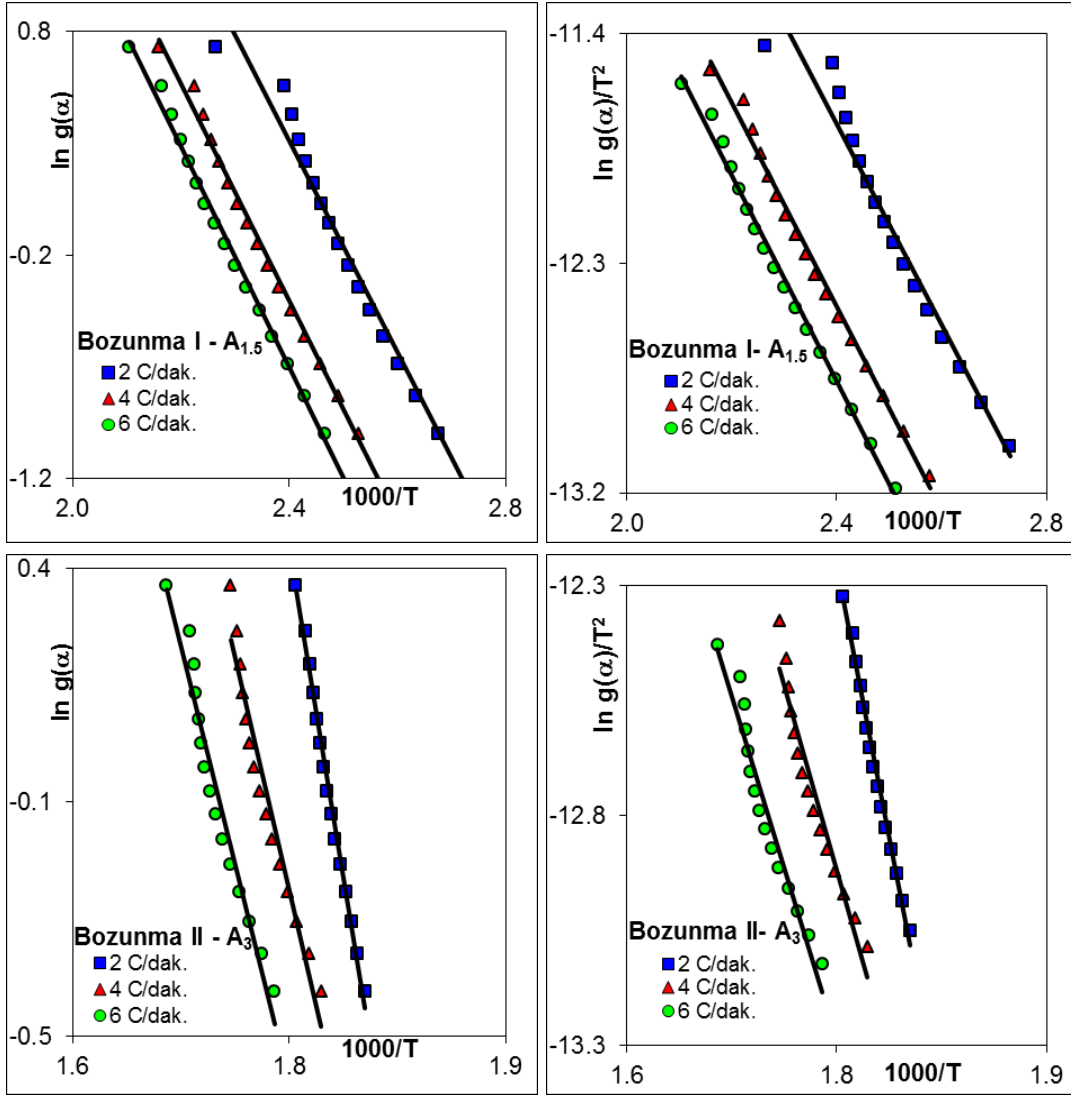
Bozunma II olayında aktivasyon enerjisi değerleri bozunma başlangıcından α =0.200 bozunma kesrine kadar yükselmiş, burada en yüksek değerini (146.938 kJ/mol) almış, daha sonra α =0.600 mol kesrine kadar düşme eğilimi göstermiştir. α =0.600-0.900 bozunma kesri aralığında hemen hemen sabit kalan aktivasyon enerjisi, olayın sonlanma anında (α =0.950) düşüş göstermiştir. Olaya ait ortalama aktivasyon enerjisi 116.197 kJ/mol dır. Kamali (2014) kalay (II) klorür tuzunun oksijen atmosferinde kalay (IV) klorür oksit yapısına dönüştüğü reaksiyona ait aktivasyon enerjisini 91 kJ/mol olarak hesaplamıştır.

Bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için seçilmiş bozunma kesri değerleri esas alınarak (α : 0.10-0.20-0.30-0.40-0.50-0.60-0.70-0.80-0.90) FWO ve KAS metotları ile hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri, regresyon analizleri ile birlikte sırasıyla Tablo 23 te verilmiştir.

Tablo 23. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzuna ait bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri

α	Bozunma I				Bozunma II			
	FWO		KAS		FWO		KAS	
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2
0.10	34.521	0.989	30.169	0.984	133.153	0.984	130.971	0.982
0.20	40.836	0.993	36.493	0.991	147.783	0.941	146.092	0.934
0.30	41.575	0.992	37.087	0.990	130.097	0.981	127.407	0.978
0.40	41.495	0.993	36.859	0.990	118.486	0.992	115.133	0.990
0.50	40.520	0.991	35.716	0.987	111.828	0.994	108.081	0.993
0.60	39.682	0.990	34.728	0.986	107.315	0.996	103.294	0.995
0.70	38.921	0.987	33.833	0.982	105.432	0.998	101.286	0.998
0.80	38.208	0.985	32.997	0.978	106.725	0.999	102.624	0.999
0.90	36.884	0.987	31.508	0.981	108.728	0.998	104.703	0.997
Ort.	39.182	0.990	34.377	0.986	118.839	0.987	115.510	0.985

Modelden bağımsız olarak gerçekleştirilen çalışmaların ardından her iki reaksiyon için modelleme çalışmaları yapılmış, bozunma I reaksiyonun “Çekirdeklenme, Yeniden Kristallenme” ($A_{1.5}$), bozunma II reaksiyonunun “Üç Boyutlu Çekirdeklenme” (A_3) modelleri ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Bu model denklemlerin kullanımı ile hazırlanan grafikler Şekil 34 de verilmiştir.



Şekil 34. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzunun bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için en uyumlu model denklemlerin (sırasıyla $A_{1.5}$ ve A_3) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri

Bozunma I ve bozunma II reaksiyonlarını en iyi tanımlayan ilk iki model Tablo 24 te belirtilmiş olup, aynı tabloda bu model denklemlerin kullanılması ile hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri, modelden bağımsız olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca model denklemin üç farklı ısıtma hızına uygulanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirlerine uyumunu ifade eden standart sapma değerleri ve model denklemin kullanımı ile çizilen grafiklerin doğru denklemine uyumunu ifade eden regresyon analizi değerleri hesaplanmış ve tablo içerisinde vurgulanmıştır.

Tablo 24. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzuna ait bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için uyum gösteren reaksiyon modelleri

Reak.	Yöntem	Modele Bağımlı FWO				Modele Bağımlı KAS			M.Bğmsz KAS E _a kJ/mol
	Model	R ²	S.S	E _a kJ/mol	M.Bğmsz FWO E _a kJ/mol	R ²	S.S	E _a kJ/mol	
Boz. I	A _{1,5}	0.987	0.667	38.197	39.751	0.982	0.424	33.219	34.977
	R ₂	0.983	0.923	46.090		0.976	0.685	41.521	
Boz. II	A ₃	0.966	23.954	104.653	117.860	0.959	25.385	100.5167	114.519
	A ₂	0.966	35.931	156.979		0.961	37.982	155.553	

En yüksek uyumu gösteren reaksiyon modellerinin kullanımı ile bozunma olayları sırasında oluşan aktiflenmiş komplekse ait termodinamik parametreler hesaplanmış ve Tablo 25 te verilmiştir.

Tablo 25. Oksijen ortamında kalay (II) asetat tuzuna ait bozunma I ve bozunma II reaksiyonları için en uyumlu model denklemlerin (sırasıyla A_{1,5} ve A₃) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler

Reak.	Yöntem	R ²	S.S	E _a kJ/mol	ln A	ΔH* kJ/mol	ΔS*	ΔG*
							J/mol.K	kJ/mol
Boz.I	M.Bğmlı FWO	0.987	0.667	38.197	9.522	34.721	-168.550	105.167
	M.Bğmlı KAS	0.982	0.424	33.219	7.078	29.744	-188.868	108.688
Boz. II	M.Bğmlı FWO	0.966	23.954	104.653	20.240	99.906	-82.036	147.073
	M.Bğmlı KAS	0.959	25.385	100.517	19.110	95.770	-91.428	148.331

4.3 Çinko Asetat Dihidrat

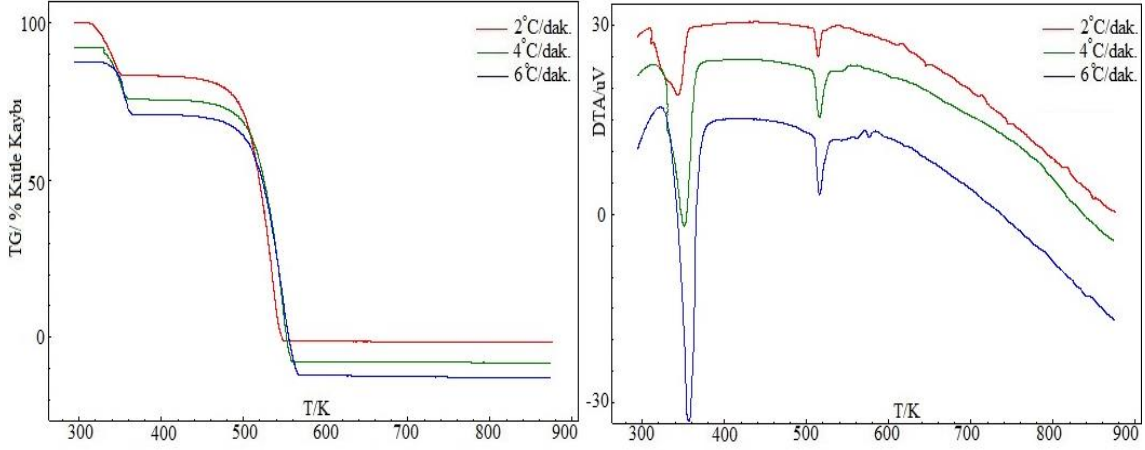
4.3.1 Çinko Asetat Dihidratın Termal Analizi

Çinko Asetat Dihidratın azot ve oksijen atmosferlerinde 2-4-6°C/dak. ısıtma hızları kullanılarak alınmış termogramları sırasıyla Şekil 35 ve 36 da verilmiştir.

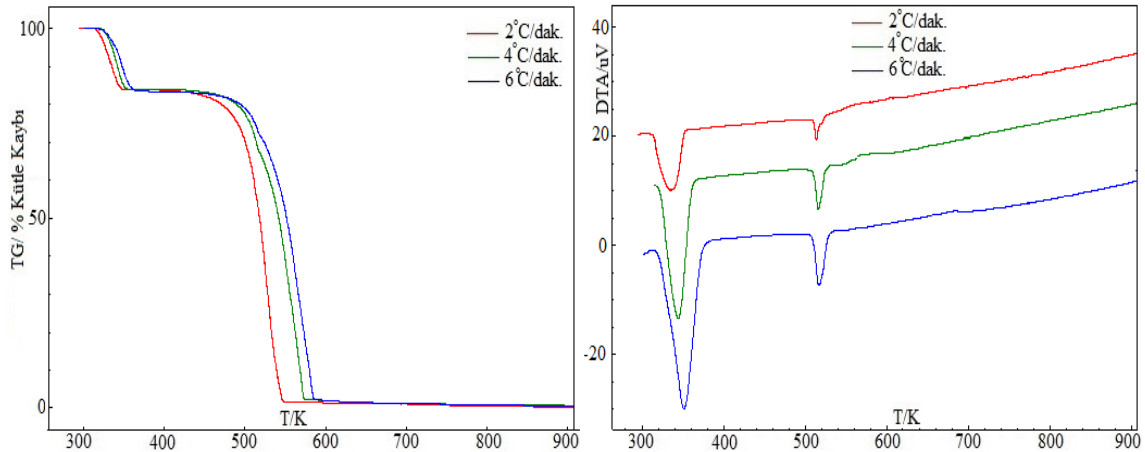
Termogramların incelenmesi sonucu tuzun termal bozunmasının her iki atmosfer ortamında birbirine benzer olduğu, bozunmanın iki ana basamakta tamamlandığı, ilk basamağın tuzda var olan iki mol kristal suyun uzaklaşmasına, ikinci basamağın ise çinko asetatın süblimleşmesi olayına ait olduğu gözlenmektedir.

Arii ve Kishi (2003), çinko asetat dihidratın termal bozunması üzerinde atmosfer neminin etkisi inceledikleri çalışmalarında; kuru helyum atmosferinde çinko asetat dihidratın öncelikle anhidrit hale dönüştüğünü daha sonra bazik çinko asetat (ZnO₄(CH₃CO₂)₆) ara ürününün oluştuğunu, son olarak ta bu ara ürünün süblimleştiğini vurgulamışlardır. Bu literatür verisine dayanarak TG ve DTA termogramları çok daha dikkatli incelenmiş, kaçırılan herhangi bir küçük pik olup olmadığı değerlendirilmiş, bir

sonraki aşama olan kinetik analiz bölümünde süblimleşme reaksiyonu çok sık α değerleri esas alınarak taranmış, ancak söz konusu bazik çinko asetat ara ürününün oluşumuna dair herhangi bir bulguya rastlanmamıştır.



Şekil 35. Çinko asetat dihidratın azot atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları



Şekil 36. Çinko asetat dihidratın oksijen atmosferinde alınmış TG ve DTA termogramları

Dehidrasyon reaksiyonu için her iki atmosfer ortamında tespit edilen denel kütle kaybı değerleri (Azot atm.: %16.568, oksijen atm: %16.281), %16.243 olan teorik kütle kaybı değeri ile uyumludur. Olay azot atmosferinde ortalama 318-368K, oksijen atmosferinde ortalama 314-363K sıcaklık aralığında gerçekleşmektedir. DTA pik alanlar yardımı ile hesaplanan dehidrasyon entalpisi azot ve oksijen atmosferleri için sırasıyla 178.068 ve 158.236 kJ/mol şeklinde değişmektedir. Ayrılan suyun molü başına hesaplama yapıldığında sırasıyla 89.034 ve 79.118 kJ/mol.su değerlerine ulaşılmaktadır.

Süblimleşme reaksiyonu azot atmosferinde ortalama olarak 432-563K sıcaklık aralığında gerçekleşmekte ve %83.363 denel kütle kaybı ile tamamlanmaktadır. Oksijen atmosferinde reaksiyon kısmen daha düşük sıcaklıkta başlamakta (ort.: 417K) ve daha yüksek sıcaklıkta (ort.: 516.12K) tamamlanmaktadır. Azot ve oksijen atmosferlerindeki DTA pik sıcaklıkları sırasıyla 512.23 ve 516.12K olarak ölçülmüştür.

Her iki atmosfer ortamında elde edilen termal analiz bulgularına ilişkin tüm ayrıntılar Tablo 26 da verilmiştir.

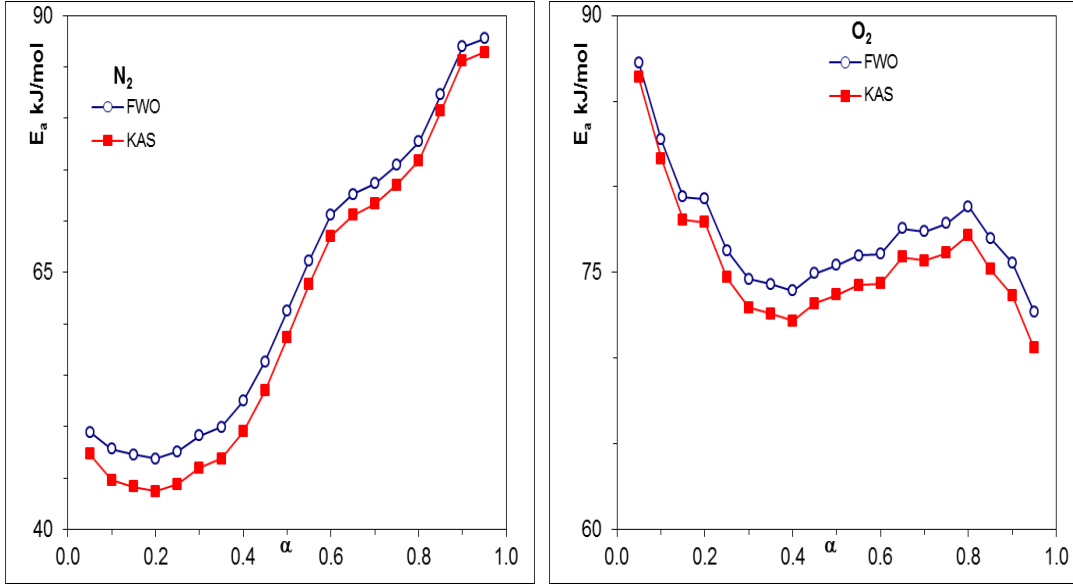
Tablo 26. Çinko asetat dihidrat tuzunun dehidrasyon ve süblimleşme reaksiyonları için farklı ortam ve ısıtma hızındaki termal analiz bulguları

Reak.	Atmosfer	Azot				Oksijen			
	β °C/dk	2	4	6	Ort	2	4	6	Ort
Dehidrasyon	T_i K	308	320	325	318	308	316	319	314
	T_s K	358	365	380	368	352	363	375	363
	T_{pik} K	343.44	351.07	356.75	350.42	333.55	345.10	352.44	344.36
	% Δw	16.695	16.500	16.509	16.568	16.282	16.112	16.448	16.281
	ΔH J/g	819.79	806.48	808.69	811.65	726.97	703.56	733.24	721.26
Süblimleşme	T_i K	425	432	440	432	406	417	429	417
	T_s K	552	565	572	563	576	591	610	592
	T_{pik} K	513.96	515.92	515.80	512.23	513.75	517.60	517.01	516.12
	% Δw	83.931	82.343	83.816	83.363	82.181	81.807	81.352	81.730

4.3.2 Çinko Asetat Dihidratın Kinetik Analizi

Çinko asetat dihidrat tuzunun dehidrasyon ve süblimleşme reaksiyonları ardışık olarak gerçekleşmemekte, dehidrasyon sonucu oluşan anhidrit ürün termal kararlılığını bir müddet koruyabilmektedir (dehidrasyon reaksiyonundan ort.74K sonra süblimleşme reaksiyonu başlamaktadır). Dolayısı ile her iki reaksiyon için olay başlangıç bitiş sıcaklıkları termogramlar üzerinden oldukça kolay ayırt edilebilmektedir. Bu durum kinetik analizde kolaylık sağlamış, tüm termogram bölgesine ait kinetik analiz gerçekleştirilmesine ihtiyaç duyulmamış, doğrudan dehidrasyon ve süblimleşme reaksiyonlarının kinetik analizine başlanmıştır.

Şekil 37, dehidrasyon reaksiyonu için azot ve oksijen atmosferlerinde modellenen bağımsız yapılan çalışmalar sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin dehidrasyon kesri ile değişimini göstermektedir.



Şekil 37. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi

Şekilden de görüldüğü aktivasyon enerjisi-dehidrasyon kesri değişim eğilim her iki atmosferde oldukça farklıdır. Azot atmosferinde dehidrasyon başlangıcında ortalama 48.408 kJ/mol olan aktivasyon enerjisi dehidrasyonun ilerlemesi ile sürekli olarak artmış ve olay sonunda ortalama 87.084 kJ/mol değerine ulaşmıştır. Oksijen atmosferinde dehidrasyon başlangıcında yüksek olan aktivasyon enerjisi (ort.: 86.826kJ/mol) $\alpha=0.4$ dehidrasyon kesrine kadar düşmüş, daha sonra $\alpha=0.8$ değerine kadar tekrar artışa geçmiştir ancak bu dehidrasyon kesrinden sonra yeniden düşmüştür. Ortalama aktivasyon enerjisi değerleri azot ve oksijen atmosferleri için sırasıyla 62.030 ve 76.413 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Duan ve diğ.(2008) azot ve hava atmosferinde çinko asetat dihidrat tuzunun dehidrasyon kinetiğini kompozit integral metot yöntemiyle incelemişler ve olay aktivasyon enerjisinin $0.3 < \alpha < 0.9$ dehidrasyon kesri aralığı için sırasıyla 83.3 ve 95.4 kJ/mol olarak değiştiğini vurgulamışlardır. Çalışmacıların elde ettikleri sonuç, proje kapsamında bulunan sonuç ile uyumludur. Tercih edilen yöntemin ve incelenen dehidrasyon kesri aralığının proje çalışmasından farklı oluşu sonuçlar arasında kısmi farklar oluşmasına sebep olmuştur.

Seçilmiş dehidrasyon kesri değerleri için (α : 0.10-0.20-0.30-0.40-0.50-0.60-0.70-0.80-0.90) FWO ve KAS metotları ile çizilmiş hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, regresyon analizleri ile birlikte sırasıyla Tablo 27 de verilmiştir.

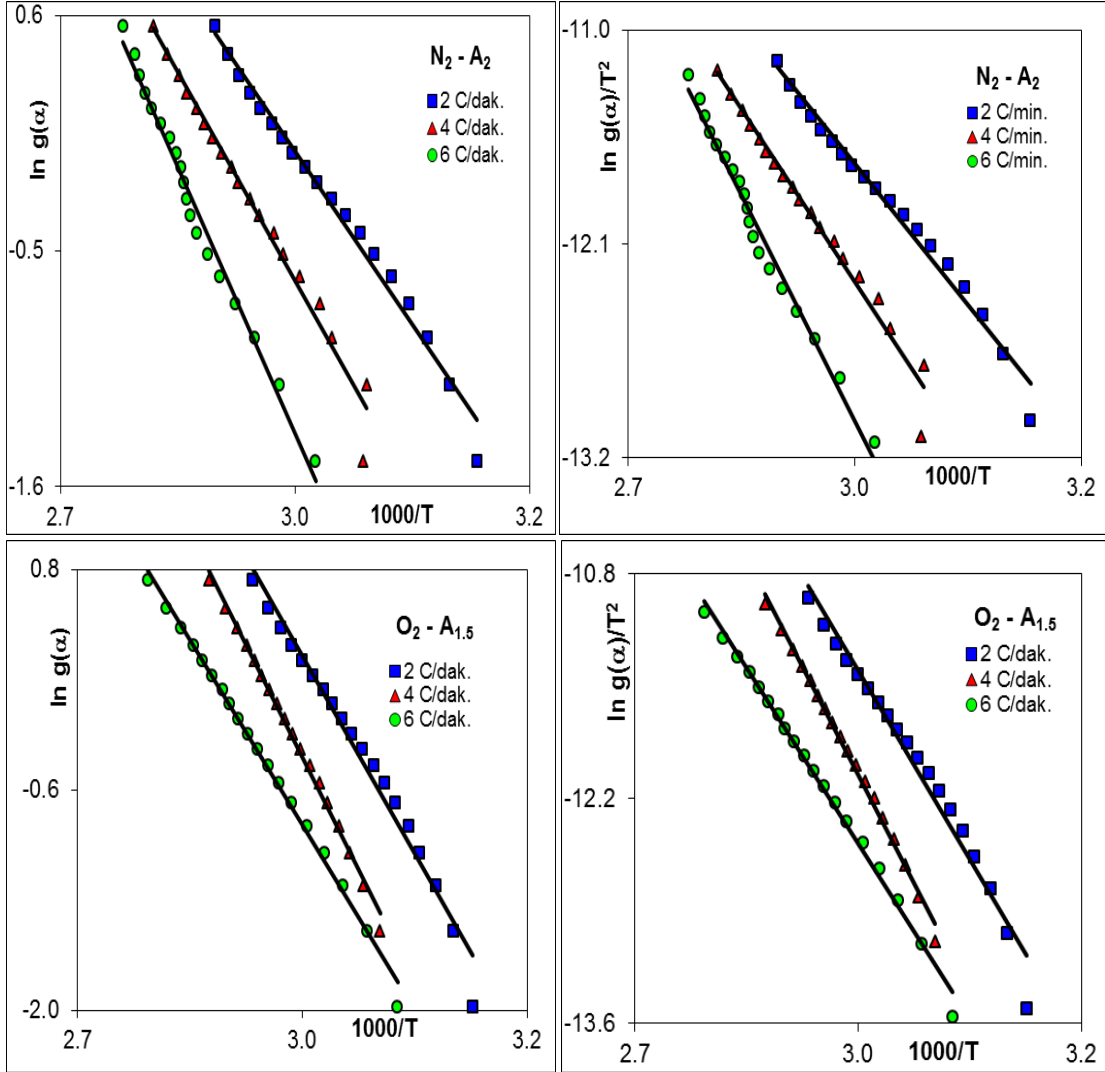
Tablo 27. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri

α	N_2				O_2			
	FWO		KAS		FWO		KAS	
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2
0.10	47.825	0.973	44.801	0.965	82.766	0.946	81.639	0.939
0.20	46.873	0.981	43.717	0.976	79.308	0.987	77.928	0.985
0.30	49.106	0.991	46.004	0.988	74.621	0.999	72.938	0.999
0.40	52.495	0.993	49.523	0.991	73.937	0.999	72.172	0.999
0.50	61.269	0.998	58.716	0.998	75.437	0.996	73.704	0.995
0.60	70.624	1.000	68.521	0.999	76.093	0.989	74.351	0.987
0.70	73.647	1.000	71.663	1.000	77.402	0.980	75.688	0.977
0.80	77.704	0.999	75.888	0.999	78.859	0.959	77.172	0.953
0.90	86.944	0.999	85.572	0.999	75.574	0.944	73.661	0.935
Ort.	62.943	0.993	60.489	0.991	77.111	0.978	75.472	0.975

Modelden bağımsız gerçekleştirilen çalışmanın ardından model bağımlı çalışmada gerçekleştirilmiştir. E_a - α değişim eğilimlerinin farklı oluşu dehidrasyon olayındaki etkili modelin atmosfere göre değişebileceğini işaret etmekteydi. Nitekim modelleme çalışmaları sonucu modelin beklediği gibi farklılaştığı, azot atmosferinde iki boyutlu çekirdeklenme, A_2 , modeli etkin iken oksijen atmosferinde çekirdeklenme-yeniden kristal oluşumu, $A_{1.5}$ modelinin etkin olduğu tespit edilmiştir.

Duan ve diğ. (2008) yukarıda bahsedilen çalışmaları sonucunda modelin her iki atmosfer koşulu içinde $A_{1.5}$ olduğunu belirtmişlerdir. Koga ve Tanaka (1997) ise çinko asetat dihidratın dehidrasyon reaksiyonu kinetiği üzerinde tanecik boyutunun etkisini inceledikleri ve azot atmosferinde gerçekleştirdikleri çalışmaları sonucu dehidrasyon reaksiyonun $A_{1.2}$ modeli ile ilerlediğini vurgulamışlardır.

Her iki atmosfer ortamı için belirlenen uyumlu model denklemlerin kullanımı ile hazırlanan grafikler Şekil 38 de verilmiştir.



Şekil 38. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: A_2 , oksijen: $A_{1.5}$) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri

Tablo 28 de dehidrasyon reaksiyonunu en iyi tanımlayan ilk iki model belirtilmiş, bu model denklemlerin kullanılması ile hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri, modelden bağımsız olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca model denklemin üç farklı ısıtma hızına uygulanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirlerine uyumunu ifade eden standart sapma değerleri ve model denklemin kullanımı ile çizilen grafiklerin doğru denklemine uyumunu ifade eden regresyon analizi değerleri hesaplanmış ve aynı tabloda sunulmuştur.

Tablo 228. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri

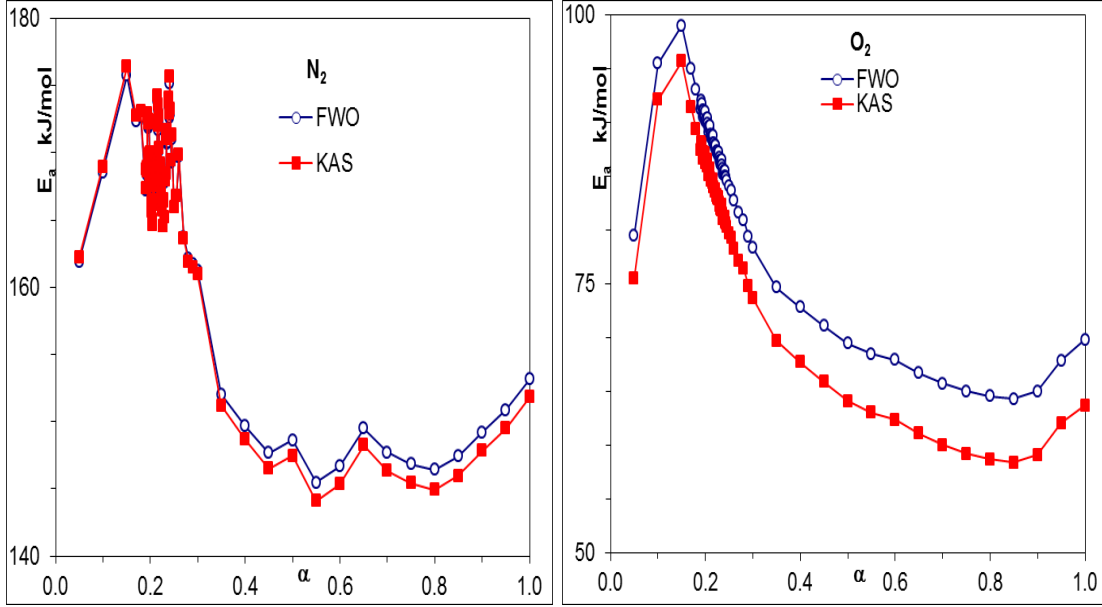
Ortam	Yöntem	Modele Bağımlı FWO				Modele Bağımlı KAS			M.Bğmsz KAS E _a kJ/mol
		R ²	S.S	E _a kJ/mol	M.Bğmsz FWO E _a kJ/mol	R ²	S.S	E _a kJ/mol	
N ₂	A ₂	0.984	13.947	63.820	63.228	0.981	14.543	61.437	60.831
	A _{1.5}	0.984	18.596	85.093		0.982	19.432	83.812	
O ₂	A _{1.5}	0.990	8.380	81.550	77.229	0.989	8.820	80.146	75.597
	A ₂	0.990	6.285	61.162		0.988	6.617	58.702	

Dehidrasyon reaksiyonunu en iyi tanımlayan modelin belirlenmesinin ardından bu model denklem esas alınarak aktiflenmiş komplekse ait termodinamik parametreler hesaplanmış ve toplu olarak Tablo 29 da sunulmuştur.

Tablo 29. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: A₂, oksijen: A_{1.5}) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler

Ortam	Yöntem	R ²	S.S	E _a kJ/mol	ln A	ΔH* kJ/mol	ΔS*	ΔG*
							J/mol.K	kJ/mol
N ₂	M.Bğmlı FWO	0.984	13.947	63.820	20.832	60.950	-72.928	85.900
	M.Bğmlı KAS	0.981	14.543	61.437	19.753	58.567	-81.903	86.597
O ₂	M.Bğmlı FWO	0.990	8.380	81.550	27.544	78.721	-17.008	84.533
	M.Bğmlı KAS	0.989	8.820	80.146	26.996	77.316	-21.565	84.682

Çinko asetat dihidrat tuzunun dehidrasyon reaksiyonu kinetik ve termodinamiğinin ayrıntıları ile incelenmesinin ardından ikinci reaksiyon olan süblimleşme reaksiyonunun kinetik ve termodinamik hesaplamalarına geçilmiştir. Hesaplamalarda öncelikle modelden bağımsız FWO ve KAS yöntemleri kullanılmış aktivasyon enerjisinin süblimleşme kesri ile değişimi grafikleri çizilmiştir. Bu işlem sırasında literatürde belirtilen bazik çinko asetat ara ürününün oluşup oluşmadığını kontrol etmek için çok sık süblimleşme kesri aralıklarında inceleme yapılmıştır. Şekil 35 ten de görüleceği üzere aktivasyon enerjisinin minimuma ulaşmış ve sonra tekrar yükseldiği bir bölgeye rastlanmamıştır. Kinetik analiz verileri, termal analiz verilerini doğrulamakta ve herhangi bir ara ürün oluşmaksızın doğrudan süblimleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 39. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait süblimleşme reaksiyonu için aktivasyon enerjisinin dehidrasyon kesri ile değişimi

Şekil 39 un incelenmesi ile E_a - α değişim eğiliminin her iki atmosfer için genel olarak benzediği, yalnızca $\alpha=0.150-0.260$ aralığında kısmi farklılıklar olduğu görülmektedir. Azot atmosferinde, aktivasyon enerjisi değeri $\alpha=0.150$ süblimleşme kesri için maksimuma ulaşmakta, $\alpha=0.150-0.260$ aralığında düzensiz küçük artış ve azalışlar göstermekte, daha sonra $\alpha=0.800$ e kadar genel bir azalma eğilimi göstermekte ve bu süblimleşme kesrinden sonra artmaktadır. Ortalama aktivasyon enerjisi 165.445 kJ/mol'dür. Oksijen atmosferinde, azot atmosferindeki benzer şekilde $\alpha=0.150$ süblimleşme kesrinde en yüksek aktivasyon enerjisine ulaşılmakta ancak bu noktadan sonra $\alpha=0.800$ süblimleşme kesrine kadar sürekli düşüş gözlenmekte, daha sonra azot atmosferindeki benzer olarak bir artış gözlenmektedir. Aktivasyon enerjisi değerleri azot atmosferindeki değerlere kıyasla oldukça düşük olup ortalama olarak 82.444 kJ/mol'dür.

Seçilmiş süblimleşme kesri değerleri için (α : 0.10-0.20-0.30-0.40-0.50-0.60-0.70-0.80-0.90) FWO ve KAS metotları ile çizilmiş hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri, regresyon analizleri ile birlikte sırasıyla Tablo 30 da verilmiştir.

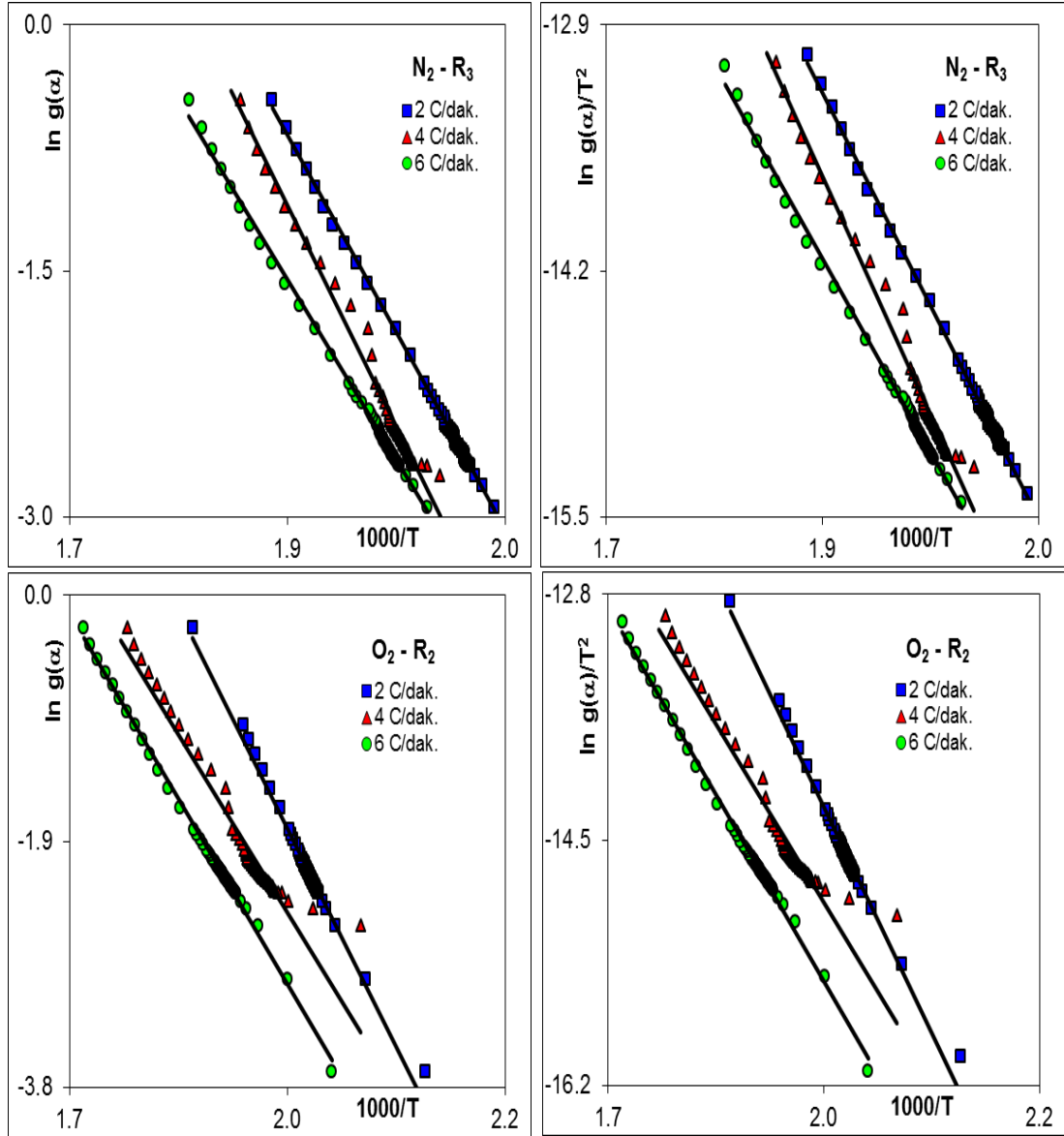
Tablo 30. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait süblimleşme reaksiyonu için seçilmiş α değerlerinde FWO ve KAS yöntemleriyle hesaplanmış E_a ve R^2 değerleri

α	N_2				O_2			
	FWO		KAS		FWO		KAS	
	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2	E_a kJ/mol	R^2
0.10	168.570	0.984	168.984	0.982	95.474	0.997	92.093	0.997
0.20	169.791	0.975	170.052	0.973	90.086	0.986	86.152	0.983
0.30	161.245	0.985	160.934	0.983	78.366	0.999	73.670	0.998
0.40	149.668	0.983	148.659	0.981	72.810	0.993	67.710	0.992
0.50	148.625	0.987	147.468	0.985	69.432	0.990	64.067	0.987
0.60	146.680	0.992	145.344	0.991	67.887	0.988	62.365	0.985
0.70	147.693	0.996	146.340	0.995	65.729	0.986	60.018	0.982
0.80	146.404	0.998	144.925	0.998	64.527	0.984	58.678	0.979
0.90	149.215	0.999	147.813	0.999	65.008	0.988	59.094	0.984
Ort.	154.210	0.989	153.391	0.988	74.369	0.990	69.316	0.988

Modelden bağımsız olarak gerçekleştirilen kinetik incelemenin ardından modelleme çalışmalarına geçilmiş, azot atmosferinde “Azalan Hacim, R_3 ” modelinin oksijen atmosferinde ise “Azalan Alan, R_2 ” modelinin etkin olduğu belirlenmiştir. Modellerin farklılığı E_a - α değişim grafiklerindeki kısmi farklılık ile uyumludur.

Literatür bilgileri erime ve süblimleşme reaksiyonlarının “Alan-Hacim Azalması” modellerine uyduğunu belirtmekte (V.Lvo’v, 2007, s.28) ve bulunan sonucu desteklemektedir.

Şekil 40 ta her iki atmosfer ortamı için belirlenen uyumlu model denklemlerin kullanımı ile hazırlanan grafikler verilmiştir.



Şekil 40. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait süblimeşme reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: R_3 , oksijen: R_{12}) kullanımı ile çizilen FWO (sol) ve KAS (sağ) grafikleri

Süblimeşme reaksiyonunu en iyi tanımlayan ilk iki model Tablo 31 de belirtilmiş, bu model denklemlerin kullanılması ile hesaplanmış aktivasyon enerjisi değerleri, modelden bağımsız olarak hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca model denklemlerin üç farklı ısıtma hızına uygulanması sonucu elde edilen aktivasyon enerjisi değerlerinin birbirlerine uyumunu ifade eden standart sapma değerleri ve model denklemin kullanımı ile çizilen grafiklerin doğru denkleme uyumunu ifade eden regresyon analizi değerleri hesaplanmış ve aynı tabloda sunulmuştur.

Tablo 31. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait süblimleşme reaksiyonu için uyum gösteren reaksiyon modelleri

Ortam	Yöntem	Modele Bağımlı FWO				Modele Bağımlı KAS			
		R ²	S.S	E _a kJ/mol	M.Bğmsz FWO E _a kJ/mol	R ²	S.S	E _a kJ/mol	M.Bğmsz KAS E _a kJ/mol
N ₂	R ₃	0.999	5.749	122.576	165.468	0.998	6.155	120.116	165.243
	R ₂	0.999	5.398	115.363		0.999	5.785	112.529	
O ₂	R ₂	0.993	10.861	94.550	84.600	0.991	11.716	90.630	80.288
	R ₃	0.990	10.833	99.372		0.988	11.685	95.702	

Son olarak süblimleşme reaksiyonunda oluşan aktiflenmiş komplekse ait termodinamik parametreler hesaplanmış ve Tablo 32 de verilmiştir.

Tablo 32. Çinko asetat dihidrat tuzuna ait dehidrasyon reaksiyonu için en uyumlu model denklemlerin (Azot: R₃, oksijen: R₂) kullanımı ile hesaplanan termodinamik büyüklükler

Ortam	Yöntem	R ²	S.S	E _a kJ/mol	ln A	ΔH* kJ/mol	ΔS*	ΔG*
							J/mol.K	kJ/mol
N ₂	M.Bğmlı FWO	0.999	5.750	122.576	24.536	118.253	-45.540	141.974
	M.Bğmlı KAS	0.998	6.155	120.116	23.911	115.792	-50.741	142.223
O ₂	M.Bğmlı FWO	0.993	10.861	94.549	18.173	90.182	-98.527	142.110
	M.Bğmlı KAS	0.991	11.716	90.630	17.025	86.263	-108.071	143.224

5. ÖNERİLER

Yüksek sıcaklıkta gerçekleşen katı faz tepkimeleri kompleks reaksiyonlardır. Tüm tepkimelerde olduğu gibi tepkime şartları kadar reaktif materyalin yapısı, materyalin ısı iletimi, yüzey özellikleri, gözenekliliği, partikül büyüklüğü, kullanılan kroze türü, materyalin paketlenme şartları tepkime mekanizmasının ve dolayısı ile tepkime parametre büyüklüklerinin değişmesine neden olmaktadır. Dolayısı ile sağlıklı bir kinetik inceleme yapabilmek için deney koşulları pek çok kere test edilmeli, bileşikte gerçekleşebilecek potansiyel reaksiyonlar, çıkılacak maksimum fırın sıcaklığı, çalışan örneğin termal iletkenliği gibi parametreler bir arada değerlendirilerek optimum çalışma şartları belirlenmelidir.

Termogramların elde edilmesinden sonra reaksiyon başlangıç ve bitiş sınır aralıkları yalnızca teorik olarak beklenen kütle kayıp yüzdeleri referans alınarak belirlenmemelidir. TG eğrisinde oluşan eğim farklılıkları, kütle kaybı hızının değişmesinden kaynaklanan omuz şeklindeki küçük farklılaşmalar dikkate alınmalıdır. Bu amaçla TG eğrisinin türevi alınarak elde edilen DTG eğrileri oldukça fazla yol gösterici olacaktır. DTG eğrileri olayları pik şeklinde ifade ettiğinden kütle değişim hızındaki herhangi bir farklılaşma daha net olarak gözlenecektir. Reaksiyon başlangıç ve bitiş sıcaklıklarının daha net olarak belirlenmesini sağlayan bir diğer yol, tüm termogram üzerinde herhangi bir ayırma yapmaksızın kinetik inceleme gerçekleştirmek ve aktivasyon enerjisinin bozunma kesri ile değişim grafiğini çizmektir. Bir reaksiyonun sonlandığı bölgede aktivasyon enerjisi minimum değere inecek ve ikinci reaksiyonun başlaması ile tekrar yükselmeye başlayacaktır. Ayrıca reaksiyonun sonlandığı bölgelerde aktivasyon enerjisini hesaplamak için çizilen grafiklerin regrasyon analizi değerleri de oldukça düşük olacaktır. Kinetik analiz sonucu elde edilen bu iki önemli verinin (E_a - α değişim grafiklerindeki dönüm noktalarının ve regrasyon analiz değerindeki azalmaların) diğer verilerle bir arada değerlendirilmesi ve reaksiyon sınırlarının bu şekilde belirlenmesi daha sağlıklı sonuçlara ulaşılmasını sağlayacaktır.

Herhangi bir reaksiyon için olay sınır aralıklarının belirlenmesinden sonra gerçekleştirilecek kinetik analizde, α aralıklarının sık seçilmesi reaksiyonlarda gerçekleşecek farklılaşmaların takibi açısından oldukça önemlidir. Ardışık olarak gerçekleşen iki farklı reaksiyon α aralıklarının küçük tutulması sayesinde birbirinden ayrılabilir. Nitekim Kurşun asetat tuzunun ardışık gerçekleşen 3 bozunma reaksiyonu ancak bu sayede ayrılabilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Alcántra R., Madrigal F.C., Lavela P., Perez-Vicente C., Tirado J.L., 2001. "Tin Oxalate as a Precursor of Tin Dioxide and Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries" , *Journal of Solid State Chemistry*, 6, 55-62.
- Arii T., Kishi A., 2003. "The effect of humidity on thermal process of zinc acetate", *Thermochimica Acta*, 400, 175–185
- Ak M. Çılgı G.K., Kuru F.D., Cetişli H., 2013. "Thermal Decomposition Kinetics of Polypyrrole and Its Star Shaped Copolymer", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, 1627-1632.
- Baitalow, B., Schmidt, H.G. ve Wolf, G. 1999. "Formal Kinetic Analysis of process in The Solid State", *Thermochimica Acta*, 337, 111-120.
- Boonchom B. 2009. "Kinetic and thermodynamic studies of $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ by non isothermal decomposition data", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98, 863-871.
- Boonchom B. ve Danvirutai C. 2009 "Kinetics and Thermodynamics of Thermal Decomposition of Synthetic $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ ", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98, 771-777.
- Borah, D., Baurah, M.K. 2001. "Kinetic and Thermodynamic Studies on Oxidative Desulphurisation of Organic Sulphur from Indian Coal at 50-150°C", *Fuel Processing Technology*, 72, 83-101.
- Cetişli H., Çılgı G.K., Donat R., 2012. "Thermal and kinetic analysis of uranium salts Part 1. Uranium (VI) oxalate hydrates", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 108, 1213-1222.
- Chrissafis K. 2009. "Kinetics of Thermal Degradation of Polymers: Complementary Use of Isoconversional and Model-fitting Methods", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95, 273-283.
- Çılgı G. K., Cetişli H. 2009. "Thermal decomposition kinetics of aluminum sulfate hydrate", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 98, 855-861.
- Çılgı G. K., Cetişli H., R. Donat, 2012. "Thermal and kinetic analysis of uranium salts Part 2. Uranium (VI) acetate hydrates", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110, 127-135.

- Çilgi G.K., Cetişli H., Donat R., 2014. "Thermal and kinetic analysis of uranium salts Part 3. Uranium (IV) oxalate hydrates", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 2007-2020.
- Diefallah, El-H.M., Mousa, M.A., El-Bellihi, A.A, El-Mossalamy, E., El-Sayed G.A, ve Gabal, M.A. 2002. "Thermal Decomposition of Iron(II) Oxalate-Magnesium Oxalate Mixtures", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 62, 205-214.
- Doyle, C.D. 1964. "Integral Methods of Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data", *Makromol. Chem.*, 80, 220-224.
- Duan Y., Li J., Yang X., Hua L., Wanga Z., Liu Y., Wang C., 2008. "Kinetic analysis on the non-isothermal dehydration by integral master-plots method and TG-FTIR study of zinc acetate dihydrate", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 83, 1-6.
- Favergeon L., Pijolat M., Valdivieso F. ve Helbert C. 2005. "Experimental study and Monte-Carlo simulation of the nucleation and growth processes during the dehydration of $\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ single crystals", *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 3723-3727.
- Favergeon L., Pijolat M., Helbert C. 2008. "A Mechanism of Nucleation During Thermal Decomposition of Solids", *Journal of Material Science*, 43, 4675-4683.
- Flynn, J.P.and Wall, L.A. 1966. "Quick, Direct Method for The Determination of The Activation Energy from Thermogravimetric Data", *Polymer Letters*, 4, 323-328.
- Gabal M.A. 2007. "Non-isothermal Kinetics and Characterization Studies for The Decomposition Course of $\text{CuC}_2\text{O}_4\text{-CdC}_2\text{O}_4$ Mixture in Air", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1610-1616.
- Galwey A.K, Brown M.E. 1999. *Thermal decomposition of Ionic Solids*. Amsterdam: Elsevier.
- Galwey A.K., Spinicci R., Guarini G.T. 1981. "Nucleation and Growth Process Occurring During The Dehydration of Certain Alums: The Generation, The Development and The Function of The Reaction Interface", *Proc. R. Soc. Lond. A*, 378, 477-505.

- Gu A., Yu Z., ve Li Y. 2009. "Kinetic Analysis on Thermal Degradation of Poly(phenylene sulfide ether)", *Journal of Applied Polymer Science*, 114, 911–918.
- Haines, J.P. 2002. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. Cambridge: The Royal Society of Chemistry.
- Kamali A.R. 2014. "Thermokinetic characterisation of tin(II) chloride", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, DOI 10.1007/s10973-014-4004-z.
- Kim K. K., Cho P., Lee J., Hong S., 2006. "Preparation of SnO₂ whiskers via the decomposition of tin oxalate", *Journal of Electroceramics*, 17, 895-898.
- Kloss W. S. 1974. Differential Thermal Analysis, Applications And Results in Mineralogy. Newyork: Springer-Verlag.
- Koga N., Tanaka H., 1997. "Kinetics and mechanism of the isothermal dehydration of zinc acetate dihydrate" *Thermochimica Acta*, 303, 69-76.
- Koga N., Tanaka H. 2002. "A Physico-geometric Approach to The Kinetics of Solid State Reactions as Exemplified by The Thermal Dehydration and Decomposition of Inorganic Solids", *Thermochimica Acta*, 388, 41-61.
- Mohame M.A., Halawy S.A. ve Ebrahim M.M., 1994. "Non-isothermal kinetic and thermodynamic study of lead acetate trihydrate", *Thermochimica Acta*, 236, 249-262.
- Rejitha K. S., Mathew S. 2010. "Quantitative Correlation of Kinetic Parameters and Procedural Factors in Non-Isothermal Thermogravimetry-Dependence of Heating Rate and Sample Mass", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100, 909-916.
- Taib S. VE Sorrell C.C., 2007. "Preparation of Tin Oxide", *Journal - Australasian Ceramic Society*, 43[1],.56-61.
- Tonbul, Y., 1996: Killerin Termal Bozunma Kinetiklerinin İncelenmesi, Dicle Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 69 s , Diyarbakır.
- Tonbul Y., ve Yurdakoç K. 2001. "Thermogravimetric Investigation of the Dehydration Kinetics of KSF, K10 and Turkish Bentonite", *Turkish Journal of Chemistry*, 25, 333-339.

- V.L'vov B. 2007. Thermal Decomposition of Solids and Melts: New Thermochemical Approach to the Mechanism, Kinetics and Methodology. Hungary: Springer.
- Wang S.-X., Tan A.-C., Li Y.-S., Sun L.-X. ve Li Y. 2008. "Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of Polyaniline/ZrO₂ Composite", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92, 483-487.
- Wendlant, W.M. 1964. Thermal Methods of Analysis (3nd Ed.). New York: Interscience Publication.
- Yue, L., Shui, M. ve Xu, Z. 1999. "The Decomposition Kinetic of Nanocrystalline Calcite", *Thermochimica Acta*, 335, 121-12.