

การศึกษาทางจลนศาสตร์ของการแตกตัวไม่สมบูรณ์ของสารประกอบพีแคร์บางตัว
ในไดออกเซนผสมน้ำ



นางสาวสุนันท์ โรจนกิจ

005820

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคำหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
แผนกวิชาเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2519

KINETIC STUDY OF THE INCOMPLETE DISSOCIATION OF SOME PICRATES
IN WATER-DIOXANE MIXTURES

Miss Sunant Rochanakij

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science

Department of Chemistry

Graduate School

Chulalongkorn University

1976

Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science.

Visid Prachuabmoh

(Professor Dr. Visid Prachuabmoh)

Dean

Thesis Committee

Sunt Techakumpuch Chairman

(Associate Professor Dr. Sunt Techakumpuch)

Salag Dhabanandana Advisor

(Assistant Professor Dr. Salag Dhabanandana)

Suchata Jinachitra Advisor

(Mrs. Suchata Jinachitra)

Pirawan Bhanthumnavin Member

(Associate Professor Dr. Pirawan Bhanthumnavin)

Vichitra Uprasert Member

(Assistant Professor Vichitra Uprasert)

Thesis Advisor

Assistant Professos Dr. Salag Dhabanandana

Mrs. Suchata Jinachitra

Copyright 1976

by

The Graduate School

Chulalongkorn University

Thesis Title: Kinetic Study of Incomplete Dissociation of Some Picrates in Dioxane-Water Mixtures

By : Miss Sunant Rochanakij

Department : Chemistry



หัวข้อวิทยานิพนธ์ การศึกษาทางจลนศาสตร์ของการแตกตัวไม่สมบูรณ์ของสารประกอบพีเครต
บางตัวในไดออกเซนผสมน้ำ
ชื่อ นางสาวสุนันท์ โรจนกิจ
แผนกวิชา เคมี
ปีการศึกษา 2519

บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาการรวมตัวแบบที่เรียกว่า แอสโซซิเอชัน (association) เกิดขึ้นได้
ในระบบของเททระเมทิลแอมโมเนียมพิกเรต (tetramethylammonium picrate) และ
เททระเอทิลแอมโมเนียมพิกเรต (tetraethylammonium picrate) ใน 80% ของ
ของผสมระหว่างไดออกเซนกับน้ำ ซึ่งมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant)
อยู่ในช่วง 9.9-10.7 การติดตามการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไอออนต่อเวลาโดยใช้วิธีวัด
การนำไฟฟ้า (conductivity method) ประกอบกับวิธี ยูวีสเปกโตรสโคปี (U.V.
Spectroscopy) ค่าคงที่ของการแตกตัว (dissociation constant) คำนวณจาก
วิธีการของ Fuoss ส่วนระยะใกล้ที่สุดของไอออน (distance of closest approach)
นั้นหาได้จากการใช้ electrostatic model ของ Bjerrum ในที่นี้ค่าคงที่ของการแตกตัว
ของทั้งสองระบบอยู่ในช่วง 10^{-4} สำหรับระยะใกล้ที่สุดของไอออนนั้นอยู่ในช่วง 500-600 pm
สำหรับเททระเมทิลแอมโมเนียมพิกเรต และ 600 - 700 pm สำหรับเททระเอทิล-
แอมโมเนียมพิกเรต ค่าคงที่ของการแตกตัวและระยะใกล้ที่สุดของไอออนของทั้งสองระบบ จะมีค่า
ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จากค่าคงที่ของการแตกตัวนี้แสดงว่า เททระเมทิลแอมโมเนียมพิกเรต
รวมตัวกันได้ดีกว่าเททระเอทิลแอมโมเนียมพิกเรตในทุกอุณหภูมิ

ผลจากข้อมูลทางการนำไฟฟ้า แสดงว่าสารอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte) แตกตัว
จนกระทั่งมีจำนวนไอออนอยู่เพียงพอแล้วจึงมีการรวมตัวก่อนที่จะนำไปสู่ภาวะสมดุลของปฏิกิริยา
ในที่สุด อันดับและค่าคงที่ของอัตราเร็วจำเพาะของปฏิกิริยาคำนวณได้จากข้อมูลของการทดลอง
ซึ่งผลลัพธ์นี้แสดงว่า ค่าคงที่ของอัตราเร็วนี้เป็นไปตามอันดับที่สองของปฏิกิริยา และเมื่ออุณหภูมิ
เพิ่มขึ้น ค่าคงที่ของอัตราเร็วนี้มีแนวโน้มที่ลดลง

v ✓

Thesis Title Kinetic Study of the Incomplete Dissociation of
 Some Picrates in Water-Dioxane Mixtures

Name Miss Sunant Rochanakij

Department Chemistry

Academic Year 1976

ABSTRACT

The association reaction was found to take place in the systems of tetramethyl and tetraethylammonium picrates in 80% dioxane-water mixture whose dielectric constant was in the range of 9.9 - 10.7. Changes in ionic concentration with time were followed by the conductivity method and U.V. spectroscopy as the supplementary method. The dissociation constants were obtained from the method developed by Fuoss and the distance of closest approach from that of Bjerrum electrostatic model. Here, the dissociation constants of both systems were in the range of 10^{-4} and the distance of closest approach was in the range of 500-600 μm for tetramethylammonium picrate and 600-700 μm for tetraethylammonium picrate. The dissociation constant and the distance of close approach of both systems decrease as temperature increases. The dissociation constants also showed that at any given temperature tetramethylammonium picrate can associate better than tetraethylammonium picrate.

The results obtained from conductivity data indicated that the electrolyte dissociated until there was sufficient number of ions then

the association was noticed preceding equilibrium state of the reaction. The order of reaction and the specific rate constants were deduced from the data, results of which showed that the rate constants obey the second order rate law. The rate constants of both systems decrease as temperature increases.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express her sincere gratitude to Assistant Professor Dr. Salag Dhabanandana and Archarn Suchata Jinachitra for their guidance and patient assistance both in experimental work and in the preparation, including reviewing, of this thesis.

Appreciation is expressed to the University Development Commission for granting a fellowship and supporting the research program.

LIST OF SYMBOLS

A, B	Constants of Debye-Huckel equation
D	Dielectric constant
K	Dissociation constant
N	Avogadro's number (6.0225×10^{23} mole ⁻¹)
R	Resistance (ohm)
$\frac{1}{R}$	Conductance (ohm ⁻¹)
$\frac{1}{R_{corr}}$	Corrected conductance (ohm ⁻¹)
T	Absolute temperature (Kelvin)
a	Distance of closest approach
c	Concentration (equi/l)
e	Protonic charge (4.80×10^{-10} esu)
f_{\pm}	Mean ionic activity coefficient
k	Boltzmann's constant (1.38054×10^{-23} Joule.K ⁻¹ . molecule ⁻¹)
q	Critical distance, $\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2 DkT}$
r	Distance between center of two charges
r_+ , r_-	Ionic radii
Z_1 , Z_2	Valence of cation and anion respectively
k	Specific rate constant
Λ	Equivalent conductance (cm ² ohm ⁻¹ equi ⁻¹)
Λ^0	Limiting equivalent conductance (cm ² ohm ⁻¹ equi ⁻¹)
α	Degree of dissociation
η	Viscosity (poise)

LIST OF TABLES

TABLE	PAGE
3.1 Cell constant of cell II	16
3.2 Cell constant of cell I by intercomparison method	17
3.3 Interpolated values for dielectric constant of a series of dioxane-water mixture at various temperatures	20
4.1.1 The Onsager plot of tetramethylammonium picrate at 25°, 30°, 35° and 40°C	21
4.1.2 The Onsager plot of tetraethylammonium picrate at 25°, 30°, 35° and 40°C	24
4.2.1 - 4.2.2 Limiting equivalent conductance, Λ° of $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ at 25°, 30°, 35°, 40°C	25-27
4.3.1 - 4.3.4 Dissociation constant of $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ in 80% dioxane-water at 25°, 30°, 35° and 40°C	30-33
4.4.1 - 4.4.2 The "a" value of $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ in 80% dioxane-water at 25°, 30°, 35° and 40°C	39-40
4.5.1 - 4.5.8 The specific rate constant of the association reaction of $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Pic}^-$ in 80% dioxane-water at 25°, 30°, 35° and 40°C	41-48

TABLE (cont)

PAGE

5.3.1 - 5.3.2	Relation of K and D of $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Pi}$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+\text{Pi}$ in other solvents and 80% dioxane-water at 25°C	63-64
---------------	---	-------

LIST OF FIGURES

FIGURE	PAGE
4.1.1 - 4.1.2 The Onsager plot of $(\text{CH}_3)_4\text{Npi}$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Npi}$ at 25° , 30° , 35° and 40°C	22-23
4.3.1 - 4.3.4 Evaluation of K by equation (4.7), $(\text{CH}_3)_4\text{Npi}$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Npi}$ in 80% dioxane-water at 25° , 30° , 35° and 40°C	34-37
4.5.1 - 4.5.8 The second order plot of association reaction of $(\text{CH}_3)_4\text{Npi}$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Npi}$ in 80% dioxane-water at 25° , 30° , 35° and 40°C	49-56
5.2.1 - 5.2.2 The variations of absorbance with time of $(\text{CH}_3)_4\text{Npi}$ and $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Npi}$ in 80% dioxane-water at 30°C	59-60
5.3 Dissociation constant of $(\text{CH}_3)_4\text{Npi}$ as a function of dielectric constant of solvent	62

CONTENTS



	PAGE
ABSTRACT (in Thai)	iv
ABSTRACT	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vii
LIST OF SYMBOLS	viii
LIST OF TABLES	ix
LIST OF FIGURES	xi
CHAPTER	
I INTRODUCTION	1
II PRINCIPLE OF CHEMICAL KINETICS	6
III EXPERIMENTAL TECHNIQUES	13
3.1 Preparation of reagents and solvents	13
3.2 Apparatus	14
3.3 Conductivity measurements	16
3.4 U V Spectrophotometry	17
IV RESULTS AND CALCULATIONS	21
V DISCUSSION AND CONCLUSIONS	57
APPENDIX	68
BIBLIOGRAPHY	73
VITA	75