

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

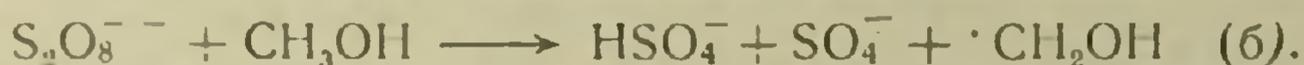
А. Л. Самвелян, О. А. Чалтыкян, чл.-корр. АН Армянской ССР, и Н. М. Бейлерян

Влияние температуры на скорость распада персульфата калия
 в водных растворах поливинилового спирта

(Представлено 28/IV 1966)

Очень мало работ посвящено изучению кинетики окисления спиртов персульфатами, а данных о кинетике реакции персульфатов с поливиниловым спиртом в литературе вообще не имеется.

Бартлеттом и Котманом ⁽¹⁾ предполагается, что окисление метанола персульфатом при 79,5°С инициируется двумя возможными актами (а) и (б): ион-радикалами $SO_4^{\cdot-}$, образующимися термическим распадом персульфата по акту (а) $SO_4^{\cdot-}$ и непосредственной реакцией, протекающей между персульфатом и метанолом:



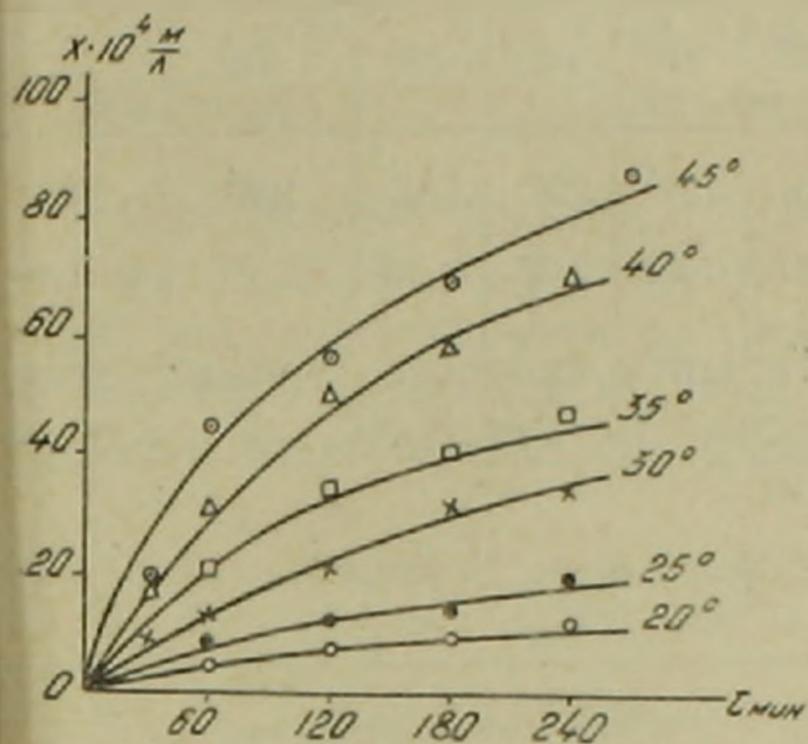
Боун и Марджерисон ⁽²⁾, исследуя окисление этанола в 50-процентных водных растворах персульфата, установили, что окисление в отсутствие катализаторов протекает при температурах выше 40°С с энергией активации, равной 28,3 ккал/моль.

Изучая окисление изопропилового спирта персульфатом при 40°С, Левитт и Малиновский ⁽³⁾ предполагают нерадикальный механизм реакции. Однако в работе ⁽⁴⁾ показано, что аллилацетат значительно ингибирует реакцию персульфат—изопропанол. Автором предполагается, что упомянутая реакция радикальная.

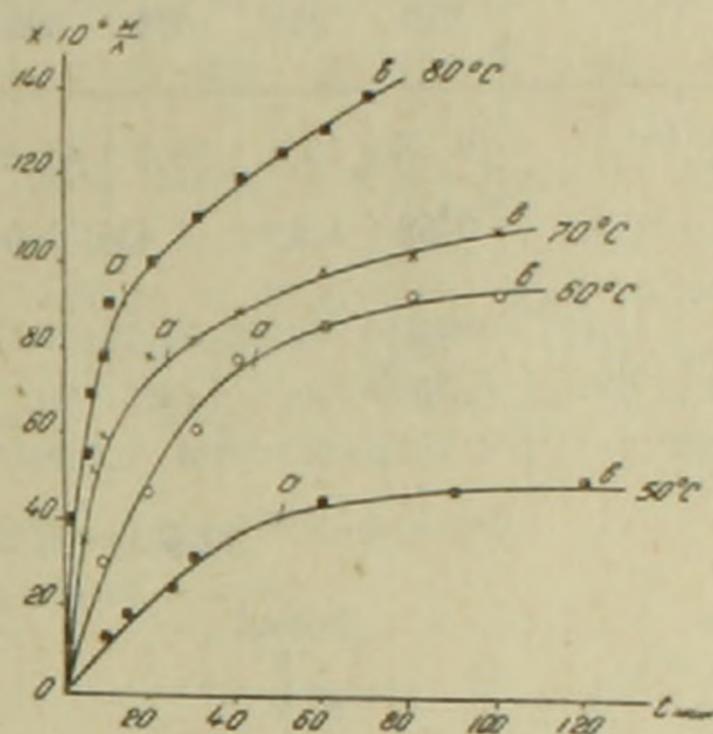
Исследованием кинетики термического распада персульфата калия в водных растворах поливинилового спирта (ПВС) при 60°С авторами данной работы установлен радикальный характер указанной реакции ⁽⁵⁾. Предложена кинетическая схема, предполагая, что в первичном акте реакции имеет место гомолитический распад персульфата, а ПВС включается в следующие акты цепного распада персульфата. Кроме того, установлена также независимость скорости этой реакции от рН среды и наличия кислорода. В ходе реакции образуется ни в чем не растворимый полимер, по-видимому, сшитый ПВС

Цель настоящей работы изучить кинетику распада персульфата в водных растворах ПВС в широком интервале температур от 20° до 80°С.

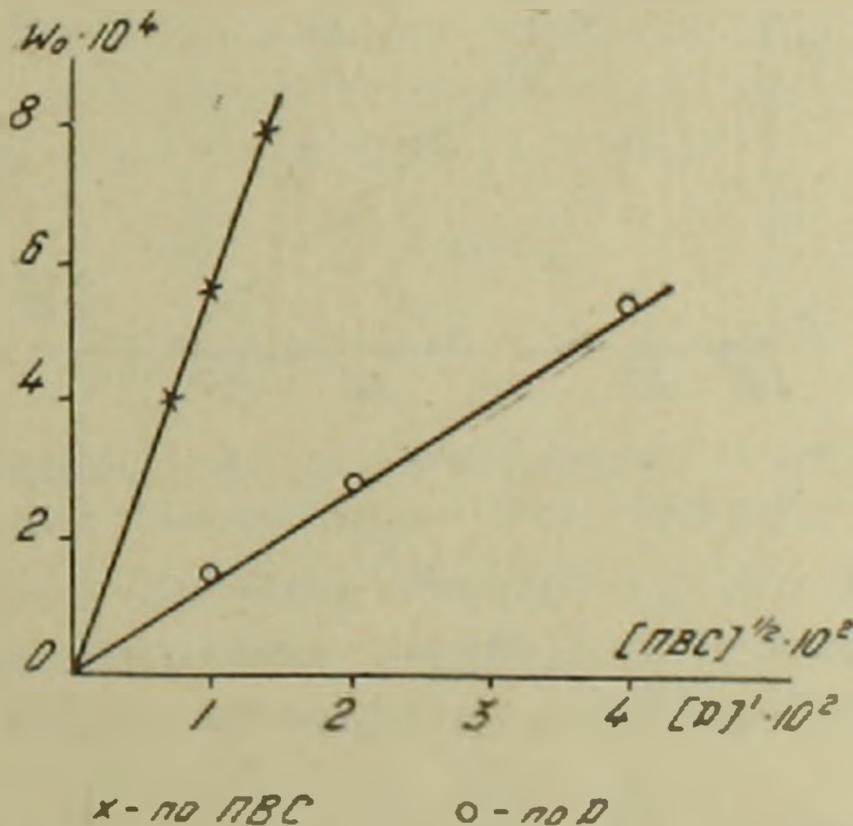
Методика работы описана нами ранее (5). На фиг. 1 и 2 приведены кинетические кривые, полученные при температурах от 20° до 80°С. На оси ординат отложены вошедшие в реакцию иодометрически определенные количества персульфата в молях/литр, на оси абсцисс—время в минутах.



Фиг. 1. Влияние температуры на скорость реакции персульфат калия—поливиниловый спирт ниже 50°С.



Фиг. 2. Влияние температуры на скорость реакции персульфат калия—поливиниловый спирт выше 45°С.



Фиг. 3. Определение порядка реакции персульфат калия—поливиниловый спирт по отдельным компонентам.

Фиг. 3 показывает зависимость начальной скорости реакции от начальных концентраций персульфата и ПВС. Из фиг. 3 следует, что при всех приведенных температурах скорость начального периода реакции описывается уравнением:

$$\frac{dx}{dt} = k_{эфф} (P) (\text{ПВС})^{1/2} \quad (1)$$

Из фиг. 1 и 2 видно, что независимо от температуры после некоторого превращения персульфата наступает самоторможение.

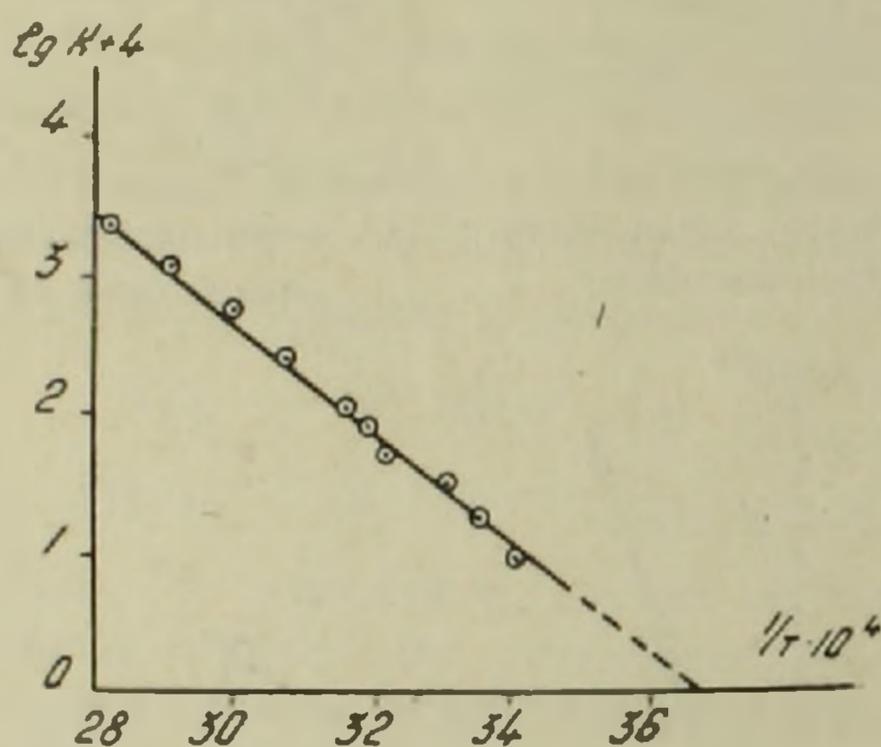
Нами был построен график в координатах $\frac{1}{\sqrt{p-x}}$ — время, где $(p-x)$ текущая концентрация персульфата в молях/литр и вычислены константы скорости k при различных температурах. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

T°K	293	298	303	308	313	318	323	333	343	353
$k \cdot 10^4$	6,66	13,8	28,6	44,4	75	104	226	544	1065	2460
$\lg k+4$	0,82	1,14	1,45	1,65	1,87	2,02	2,35	2,75	3,02	3,4

Полученные нами значения константы скорости удовлетворяют уравнению Аррениуса (фиг. 4). Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением:

$$k = 4,4 \cdot 10^{10} \exp(-18200/RT) \text{ л}^{1/2} \text{ моль}^{-1/2} \text{ мин}^{-1} \quad (2)$$



Фиг. 4. Температурная зависимость реакций персульфат калия—поливиниловый спирт.

Из фиг. 4 вытекает, что в большом интервале температур механизм реакции не меняется. В этом случае закономерности, установленные при температурах выше 50°C, должны соблюдаться и при более низких температурах.

В табл. 2 приведены кинетические данные, полученные при различных pH раствора.

Таблица 2

$T=30^\circ\text{C} \quad (P)_0=(\text{ПВС})_0=0,02 \text{ моль/л}$

pH	Время в мин	0	30	60	120	180	250
0,8		0	20	31	50	58	69
4,6	$x \cdot 10^4 \text{ моль/л}$	0	22	31	48	58	68
10,5		0	17	30	49	57	69

Как следует из приведенных данных рН среды и при 40°C не влияет на скорость распада персульфата в водных растворах ПВС.

Данные табл. 3 указывают на отсутствие влияния кислорода на скорость реакции при 30°C.

Таблица 3

$T=30^{\circ}\text{C}$, $(P) = (\text{ПВС}) = 0,02 \text{ моль/л}$

	Время в мин	0	30	60	120	180	240
В атмос. воздуха	$x \cdot 10^4 \text{ моль/л}$	0	9	13	21	31	34
В атмос. азота	$x \cdot 10^4 \text{ моль/л}$	0	10	12,5	21	30	35

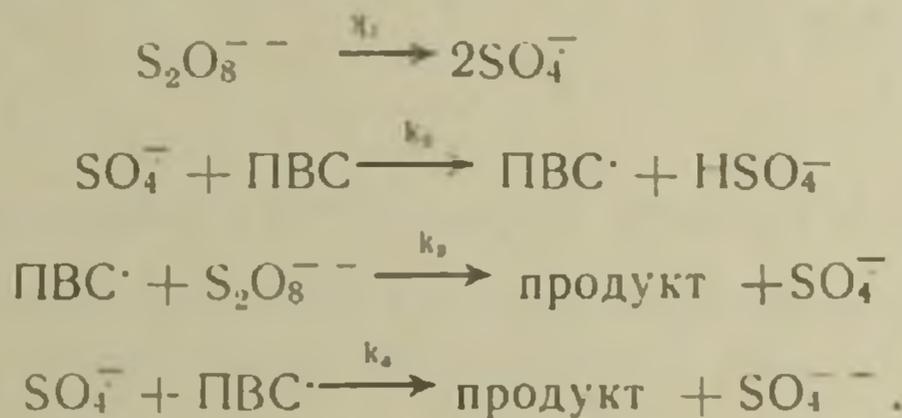
При ведении реакции при 60°C нами было установлено (5) образование ни в чем не растворимого желтого осадка. Уменьшение вязкости реакционной смеси во времени также и при 60°C указывает на то, что ПВС сшивается и осаждается. При 30°C также образуется осадок и вязкость раствора уменьшается (табл. 4).

Таблица 4

$T = 30^{\circ}\text{C}$; $P = 0,02 \text{ моль/л}$
0,176 г ПВС в 10 мл реак. смеси

Время измерения в минутах	0	12	110	170	230	2880
Время истечения раствора в вискозиметре Оствальда ($d = 0,6 \text{ мм}$) в секундах	198	156	154	152	148	120

Из вышеприведенных экспериментальных данных следует, что предполагаемую нами кинетическую схему (5) можно считать применимой в интервале температур от 20° до 80°C



Такая кинетическая схема приводит для начального периода реакции к выражению скорости реакции, аналогичному с уравнением (1);

$$W = k_{\text{эфф}} (P) (\text{ПВС})^{1/2},$$

$$\text{где } k_{\text{эфф}} = \sqrt{\frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_4}}, \quad (3)$$

$$\text{или } \lg k_{\text{эфф}} = \frac{1}{2} (\lg k_1 + \lg k_2 + \lg k_3 - \lg k_4),$$

$$\text{откуда } E_{\text{эфф}} = \frac{1}{2} (E_1 + E_2 + E_3 - E_4). \quad (4)$$

По нашим данным $E_{1\text{эпф}} = 18,2$ ккал/моль, по литературным данным $E_1 = 26 - 33,5$ ккал/моль. (6)

Можно считать, что $E_1 = 30$ ккал/моль, $E_4 \approx 0$. Подставляя эти значения в (4) мы получаем:

$$18,2 = \frac{1}{2} (30 + E_2 + E_3),$$

$$36,4 - 30 = 6,4 = E_2 + E_3,$$

получается, что сумма энергий активации элементарных актов продолжения цепи около 7 ккал/моль—приемлемое для актов свободный радикал + молекула.

Выводы. 1. Показано, что в большом интервале температур от $20^\circ - 80^\circ\text{C}$ скорость реакции персульфата с поливиниловым спиртом описывается одним и тем же уравнением:

$$W = k (P) (\text{ПВС})^{1/2}.$$

Зависимость константы скорости от температуры выражается уравнением:

$$k = 4,4 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{18200}{RT}\right) \text{л}^{1/2} \cdot \text{моль}^{-1/2} \cdot \text{мин}^{-1}.$$

2. Во всем указанном интервале температуры кислород, а также pH среды не влияют на скорость реакции. В ходе реакции образуется ни в чем не растворимое вещество, приводящее к уменьшению вязкости реакционного раствора. Предполагается, что реакция персульфат + поливиниловый спирт при температурах от 20° до 80°C протекает одним и тем же механизмом. Предполагается также, что первичный акт реакции — это гомолитический распад персульфата.

Ереванский государственный университет

Ա. Լ. ՍԱՄՎԵԼՅԱՆ, Հ. Հ. ՉԱԼՔԻԿՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ րդրակից-անդամ, և Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ
Պոլիվինիլսպիրտի ջրային լուծույթում պերսուլֆատի ֆայֆայման արագության վրա ջերմաստիճանի ազդեցությունը

Ուսումնասիրվել է պոլիվինիլսպիրտի ջրային լուծույթում կախումի պերսուլֆատի քայքայման արագության վրա ջերմաստիճանի ազդեցությունը: Ցույց է տրվել, որ $20-80^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում պերսուլֆատ-պոլիվինիլսպիրտ ունակցիայի արագությունը արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$W = k (P) (\text{ПВС})^{1/2}.$$

Արագության հաստատունի կախվածությունը ջերմաստիճանից արտահայտվում է հետևյալ հավասարումով՝

$$k = 4,4 \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{18200}{RT}\right) \text{լ}^{1/2} \cdot \text{մոլ}^{-1/2} \cdot \text{րոպե}^{-1}$$

Ջերմաստիճանային ամբողջ միջակայքում թթվածինը և միջավայրի pH-ը ունակցիայի արագության վրա չեն ազդում: Ռեակցիայի ընթացքում առաջանում է ոչ մի լուծիչի մեջ չլուծվող պրոդուկտ, որը բերում է միջավայրի մածուցիկության փոքրացման: Ենթադրվում է, որ $20-80^\circ\text{C}$ ջերմաստիճանային միջակայքում ունակցիայի մեխանիզմը չի փոխվում և որ ունակցիայի սկզբնական ակտը պերսուլֆատի հոմոլիտիկ քայքայումն է:

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

¹ Бартлетт и Котман, J. Am. Chem. Soc. 71, 1419 (1949). ² Боук и Мирджерисон, Tr. Far. Soc. 51, pt. 7, 925 (1955). ³ Левитт и Малиновский, J. Am. Chem. Soc. 77, 4517 (1955). ⁴ Виберг, J. Am. Chem. Soc. 81, 252 (1959). ⁵ Бейлерян, Самвелян, Чалтыкян, Варданян, Арм. хим. журнал (в печати).