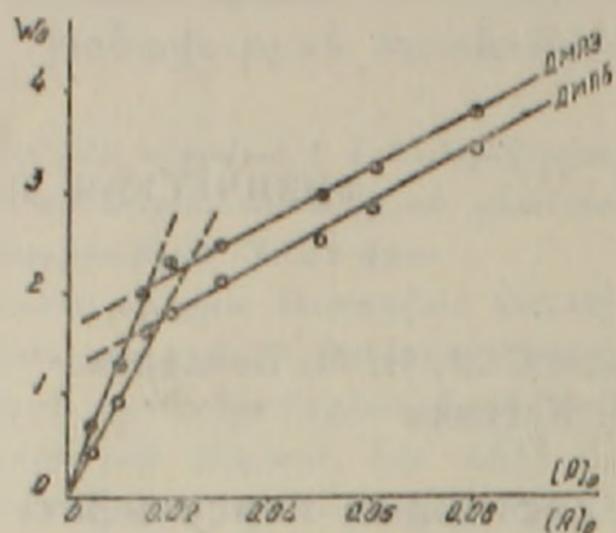


Полученные данные приведены на фиг. 2, где W_0 — начальная скорость поглощения кислорода, определенного из начального периода кинетических кривых в микролитрах/мин.



Фиг. 2. Влияние начальных концентраций реагентов на скорость поглощения кислорода. Начальные концентрации ДМАЭ и ДМАБ варьированы в пределах $(0,5-8) \cdot 10^{-2}$ моль/л и обратное.

Условия опытов: $(P)_0 = 0,04$ моль/л = const, $t = 35^\circ\text{C}$.

Из фиг. 2 следует, что:

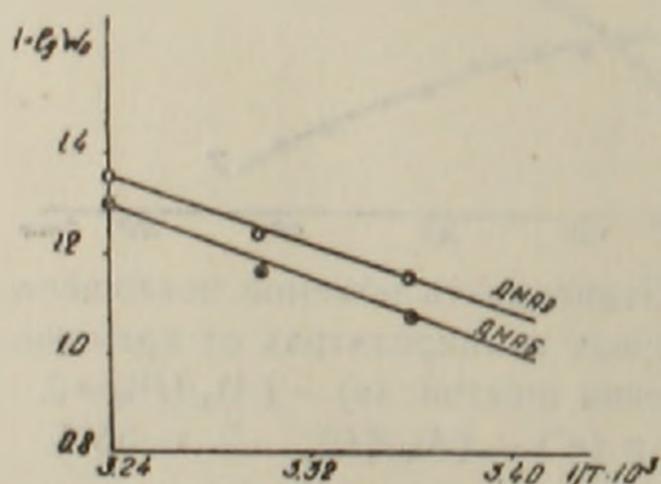
$$W_0 = k_{\text{эфф.}} [(P)_0 (A)_0]^n,$$

где $n = 1$ при начальных концентрациях реагентов $\leq 0,02$ моль/л; при более концентрированных растворах относительно ДМАЭ, ДМАБ и P $n < 1$.

2. *Определение температурной зависимости скорости поглощения кислорода.* Температурная зависимость скорости поглощения кислорода определена при температурах 20, 25, 30 и 35°C и при условиях: $(A)_0 = 0,04$ моль/л и $(P)_0 = 0,02$ моль/л.

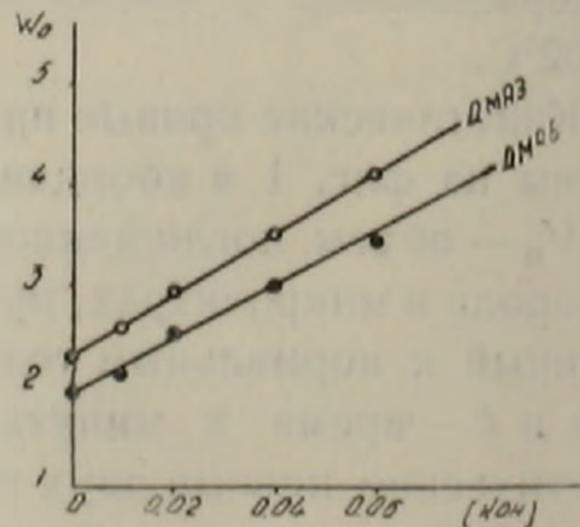
Данные измерения приведены на фиг. 3 в аррениусовских координатах. Эффективная энергия активации процесса поглощения кислорода равна 6,93 ккал/моль для ДМАЭ и 7,12 ккал/моль для ДМАБ.

3. *Влияние щелочи на скорость поглощения кислорода.* Опыты ставились при температуре 35°C и при начальных концентрациях реагентов $(A)_0 = 0,04$ моль/л и $(P)_0 = 0,02$ моль/л.



Фиг. 3. Температурная зависимость скорости поглощения кислорода.

Условия опытов: $(A)_0 = 0,04$ моль/л, $(P)_0 = 0,02$ моль/л, $t = 20, 25$ и 30 и 35°C .



Фиг. 4. Влияние щелочи на скорость поглощения кислорода.

Условия опытов: $(A)_0 = 0,04$ моль/л, $(P)_0 = 0,02$ моль/л, $t = 35^\circ\text{C}$.

Из фиг. 4 следует, что существует прямолинейная зависимость между скоростью поглощения кислорода системами персульфат-ДМАЭ и концентрацией взятой щелочи (KOH). Такая же зависимость получена для реакции персульфата с ДМАБ в присутствии различных количеств щелочи. Скорость поглощения кислорода в присутствии щелочи протекает без периода индукции.

Линейная зависимость между скоростью поглощения кислорода и концентрацией взятой щелочи говорит о том, что щелочь катализирует гомолитический распад персульфата в комплексе аминспирт—персульфат.

Из кинетических кривых, приведенных на фиг. 1, следует, что если в системе имеется избыток персульфата или аминспирта, протекает распад промежуточно образовавшегося кислородсодержащего соединения с выделением газа, по всей вероятности кислорода.

Когда отношение $(A)_0/(P)_0$ стехиометрическое, то нет обратного выделения газа. Видимо, этим и объясняется уменьшение порядка реакции по компонентам. По-видимому, скорость поглощения кислорода надо рассмотреть как разность двух скоростей: скорости образования кислородсодержащего промежуточного соединения (X) и скорости распада последнего под действием избытка персульфата или аминспирта, т. е.

$$-\frac{d(O_2)}{dt} = k_1(P)(A) - k_2f[X, P \text{ (или } A)].$$

Несмотря на то, что эффективная энергия активации практически не зависит от расстояния спиртовой группы от атома азота, однако скорость поглощения кислорода зависит от последнего.

Выводы. 1. Скорость поглощения кислорода системами персульфат—диалкиламинспирты выражается уравнением:

$$W_0 = k_{эфф} [(P)_0 (A)_0]^n,$$

где $n = 1$ при начальных концентрациях реагентов $\leq 0,02$ моль/л. При более концентрированных растворах относительно ДМАЭ, ДМАБ и P $n < 1$.

2. При наличии в системе избытка амина или персульфата протекает распад промежуточно образовавшегося кислородсодержащего соединения с выделением газа, по всей вероятности кислорода.

Когда отношение $(A)_0/(P)_0$ стехиометрическое, нет обратного выделения газа.

3. Скорость поглощения кислорода в присутствии щелочи протекает без периода индукции.

Существует прямолинейная зависимость между скоростью поглощения кислорода и концентрацией взятой щелочи.

4. Эффективная энергия активации процесса поглощения кислорода равна 6,93 ккал/моль для ДМАЭ и 7,12 ккал/моль для ДМАБ.

Ереванский государственный университет

Թթվածնի կլանման կինետիկան պերսուֆատ + գիպոկլիամինասպիրտ սխտեմի կողմից ջրային լուծույթում

Պերսուֆատ + գիպոկլիամինասպիրտ սխտեմի կողմից թթվածնի կլանման արագությունը նկարագրվում է հետևյալ հավասարումով.

$$W_0 = k_{1\phi} [(P_0)/(A)_0]^n.$$

Երբ $(A)_0$ և $(P)_0 \leq 0,02$ մոլ/լ. $n = 1$, իսկ երբ $(A)_0$ և $(P)_0 > 0,02$ մոլ/լ $n < 1$ -ից:

Այն բոլոր դեպքերում, երբ ամինասպիրտ — պերսուֆատ հարաբերությունը չի համապատասխանում ստեխիոմետրիկ հարաբերությանը $(A)_0/(P)_0 \neq 2$, ապա նկատվում է ոտացված թթվածին պարունակող միացության քայքայում դադի անջատումով: Այդ դադը հավանաբար թթվածին է:

Երբ $(A)_0/(P)_0 = 2$ դադի անջատում չի նկատվում:

Թթվածնի կլանման արագության և հիմքի (KOH) կոնցենտրացիայի միջև գոյություն ունի դժային կախում:

Թթվածնի կլանման ունակցիայի ակտիվացման էֆեկտիվ էներգիան դիմեթիլ-ամինաէթանոլի դեպքում 6,93 կկալ/մոլ է, իսկ դիմեթիլամինարուծանոլի դեպքում 7,12 կկալ/մոլ է: