

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124

Т. Т. Гукасян, член-корреспондент АН Армянской ССР О. А. Чалтыкян, Н. М. Бейлерян

Кинетика образования ацетальдегида при окислении диэтиламиноэтанола персульфатом калия в водных растворах

(Представлено 25/1 1968)

Для выявления механизма окисления диэтиламиноэтанола персульфатом калия необходимо было изучить кинетику образования ацетальдегида. Скорость накопления ацетальдегида определялась полярографически. Фоном для измерений служил 0,1 моль/л водный раствор LiOH.

1. Влияние концентраций реагентов на скорость накопления ацетальдегида.

Исходная концентрация персульфата $(P)_0 = 0,02$ моль/л = const, исходная концентрация диэтиламиноэтанола $\left(\begin{smallmatrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{smallmatrix} \right) N-CH_2-CH_2-OH$ варьировалась в пределах от 0,005 до 0,04 моль/л при $t = 25^\circ C$.

Кинетические данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость количества образовавшегося ацетальдегида во времени от начальных концентраций диэтиламиноэтанола

$(A)_0 = 0,005$ моль/л			$(A)_0 = 0,01$ моль/л			$(A)_0 = 0,02$ моль/л			$(A)_0 = 0,025$ моль/л			$(A)_0 = 0,04$ моль/л		
t		Сац. 10^3 моль/л	t		Сац. 10^3 моль/л	t		Сац. 10^3 моль/л	t		Сац. 10^3 моль/л	t		Сац. 10^3 моль/л
мин	сек		мин	сек		мин	сек		мин	сек		мин	сек	
1	50	0	1	30	0	1	00	0	2	10	8,4	2	35	12,6
3	50	0,8	2	30	2,8	1	45	4,7	3	50	11,3	6	30	17,4
6	30	1,6	3	30	3,8	3	25	7,8	5	15	13,2	10	00	19,3
9	25	2,3	6	30	5,2	5	10	9,2	7	00	14,7	14	35	19,5
13	50	2,9	9	25	6,3	7	55	11,2	10	25	15,7	24	30	19,7
18	50	3,9	14	30	7,0	12	35	12,3	16	40	16,7	28	15	20,0
21	45	4,4	20	40	8,3	17	10	13,5	23	20	16,8			
26	25	4,5	27	40	9,1	26	00	14,5	29	00	17,0			
29	50	4,4	29	25	9,1	30	10	14,8						

Из табл. 1 следует, что при убывании начальной концентрации аминспирта появляется индукционный период. Нужно отметить, что

максимальное количество образовавшегося ацетальдегида при данной концентрации аминспирта зависит от отношения аминспирт/персульфат.

Когда отношение $(A)_0/(P)_0 = 2$ равняется стехиометрическому [в данном случае $(A)_0 = 0,04$ моль/л и $(P)_0 = 0,02$ моль/л] половина аминспирта превращается в ацетальдегид, а количество израсходованного персульфата равно образовавшемуся количеству ацетальдегида.

Кинетические данные приведены на рис. 1.

В этом случае можно писать:

$$-\frac{d(S_2O_8^{--})}{dt} = +\frac{d(CH_3CHO)}{dt}$$

Для определения порядка реакции по аминспирту определялась скорость реакции при различных начальных концентрациях аминспирта (табл. 1).

Результаты обработки данных табл. 1 отображены на рис. 2.

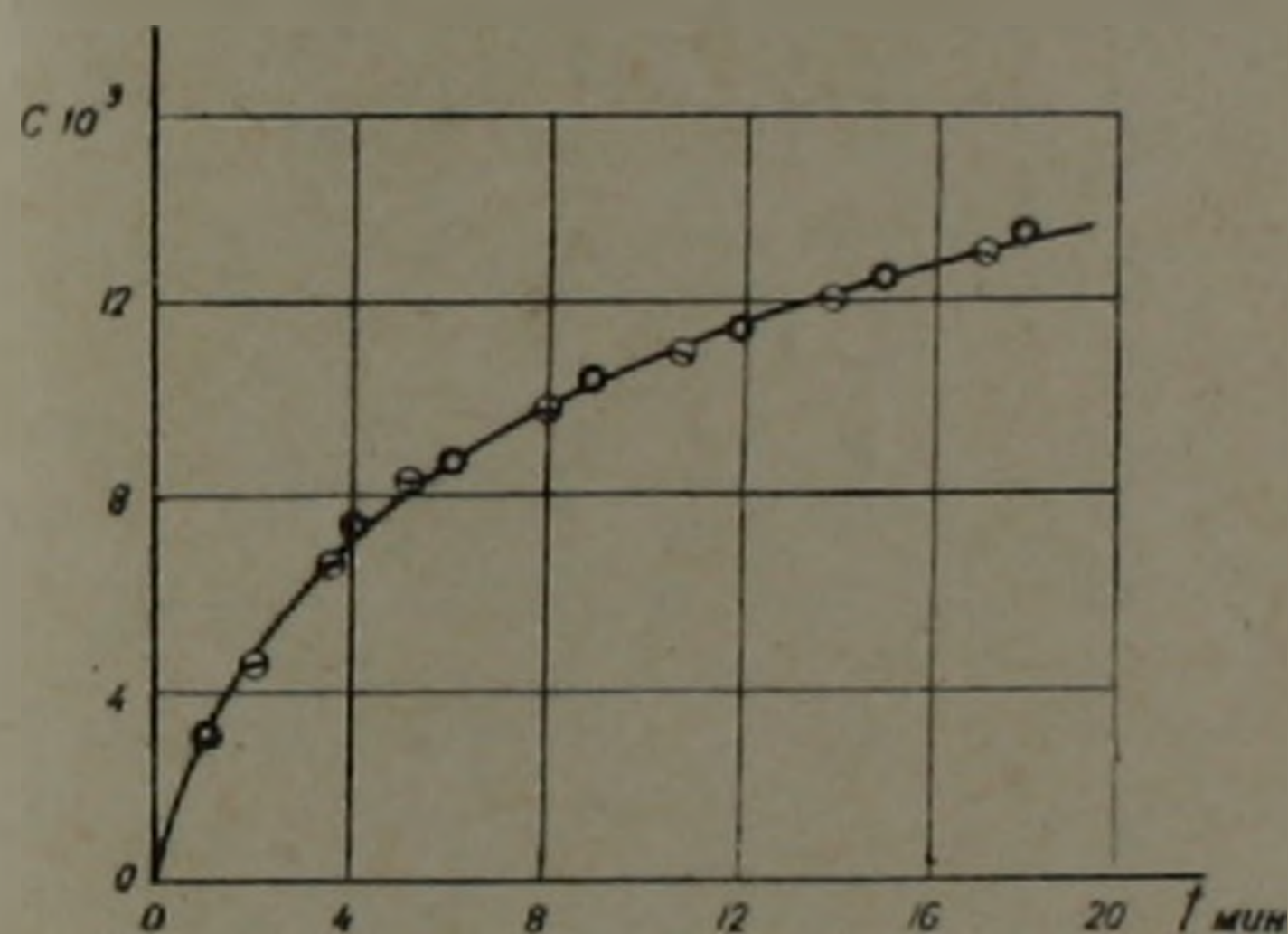


Рис. 1. Зависимость расхода персульфата и образования ацетальдегида от времени.

Условия опытов: $(A)_0 = 0,04$ моль/л;
 $(P)_0 = 0,02$ моль/л;
 $(LiOH)_0 = 0,075$ моль/л; $t = 25^\circ C$.

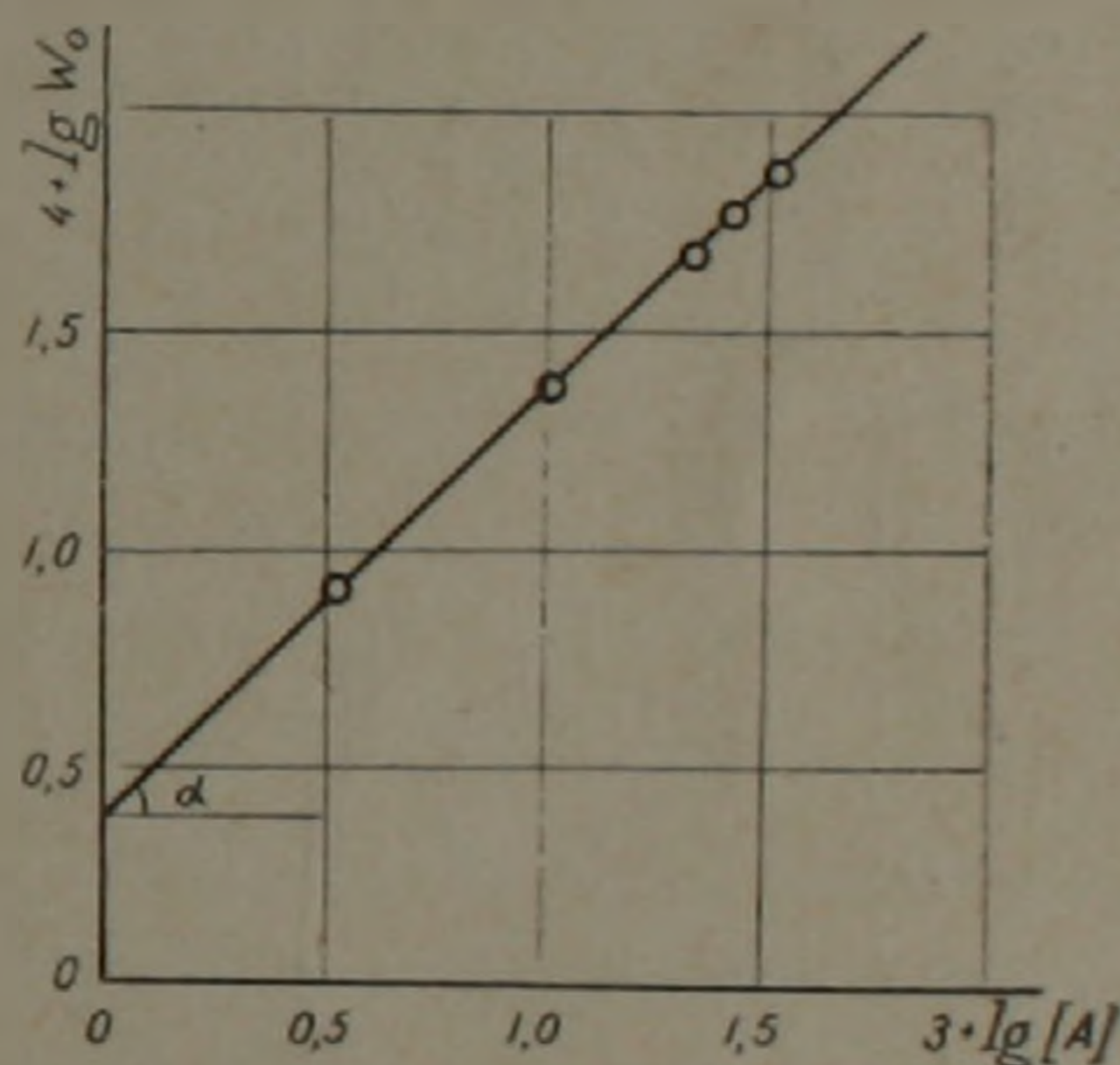


Рис. 2. Зависимость начальной скорости реакции от начальных концентраций диэтиламиноэтанола.

Условия опытов: $(P)_0 = 0,02$ моль/л const;
 $t = 25^\circ C$; $(A)_0 = 0,005$ до $0,04$ моль/л.

Из рис. 2 видно, что порядок по аминспирту первый ($\operatorname{tg} \alpha = 1$).

Таким же образом определена зависимость скорости образования ацетальдегида от начальной концентрации персульфата.

Опыты проводились при $25^\circ C$, при $(A)_0 = 0,02$ моль/л = const и $(P)_0 = 0,01$ до $0,03$ моль/л. Кинетические данные приведены в табл. 2.

На основании данных табл. 2 определяли скорость накопления ацетальдегида при различных начальных концентрациях персульфата. Полученные результаты изображены на рис. 3, из которого следует, что порядок по персульфату равен $3/2$.

Таким образом, суммарная скорость накопления ацетальдегида описывается уравнением:

$$\frac{d\text{ (CH}_3\text{CHO)}}{dt} = K_{\text{эф}} (P)^{3/2} (A).$$

Таблица 2

Зависимость количества образовавшегося ацетальдегида во времени от начальных концентраций персульфата калия

$(P)_0 = 0,01$ моль/л			$(P)_0 = 0,02$ моль/л			$(P)_0 = 0,025$ моль/л			$(P)_0 = 0,03$ моль/л		
t		С _{ац.} 10 ³ моль/л	t		С _{ац.} 10 ³ моль/л	t		С _{ац.} 10 ³ моль/л	t		С _{ац.} 10 ³ моль/л
мин	сек		мин	сек		мин	сек		мин	сек	
1	25	0	1	00	0	2	15	6,6	2	00	6,7
2	25	2,8	1	45	4,7	3	45	8,7	3	45	10,1
4	15	4,5	3	25	7,8	5	10	10,1	5	10	11,4
6	50	6,3	5	10	9,2	6	50	11,4	6	45	12,2
9	35	7,1	7	55	11,2	8	40	12,4	10	15	13,9
14	00	7,7	12	35	12,3	12	10	13,9	13	55	16,7
19	50	7,8	17	10	13,5	14	20	14,7	17	15	17,2
24	15	8,2	22	10	14,3	18	55	15,4	21	15	18,2
27	30	8,25	26	00	14,5	27	15	16,4	25	10	18,7
29	15	8,35	30	10	14,8	30	15	16,4	29	10	18,7

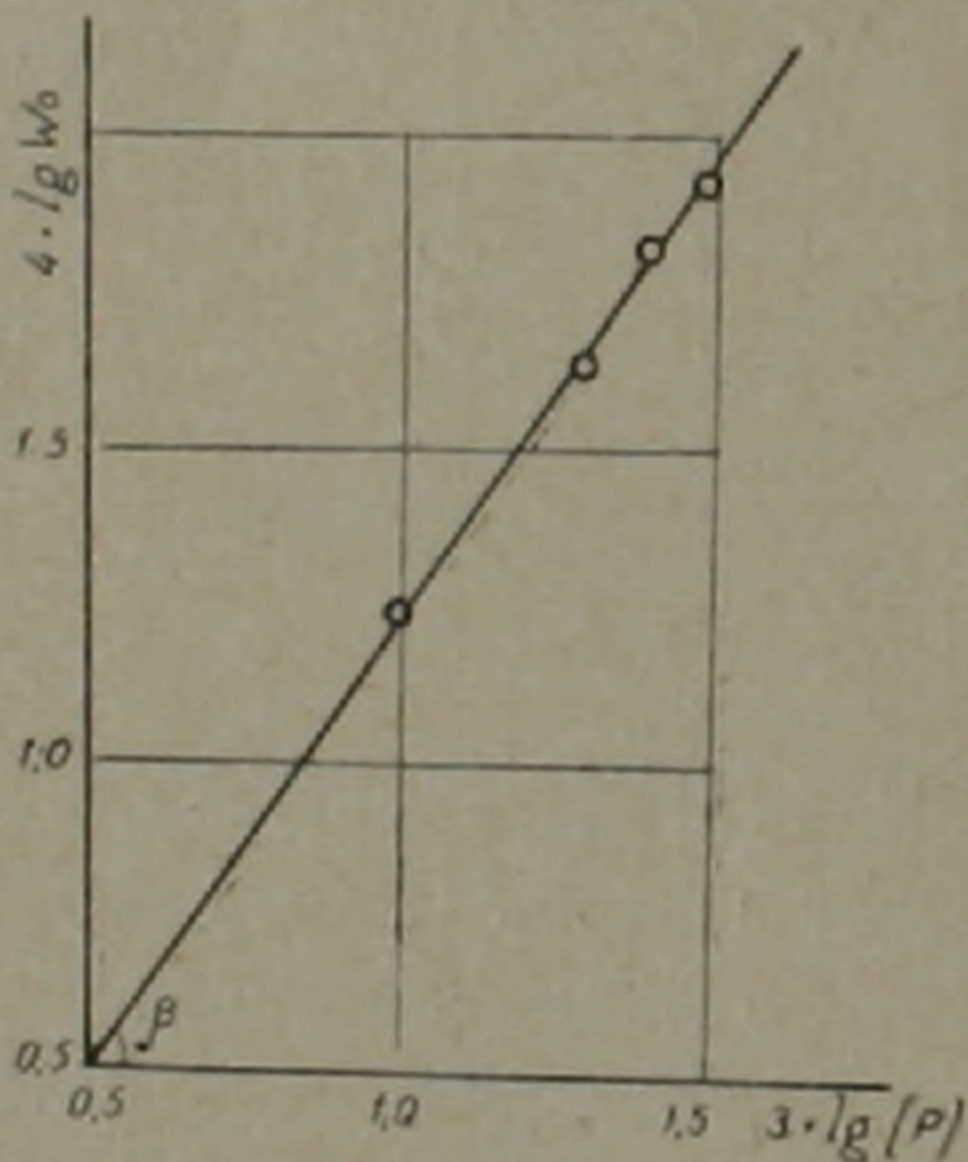


Рис. 3. Зависимость начальной скорости реакции от начальных концентраций персульфата. Условия опытов: $(A)_0 = 0,02$ моль/л = const; $t = 25^\circ\text{C}$; $(P)_0 = 0,01$ до $0,03$ моль/л.

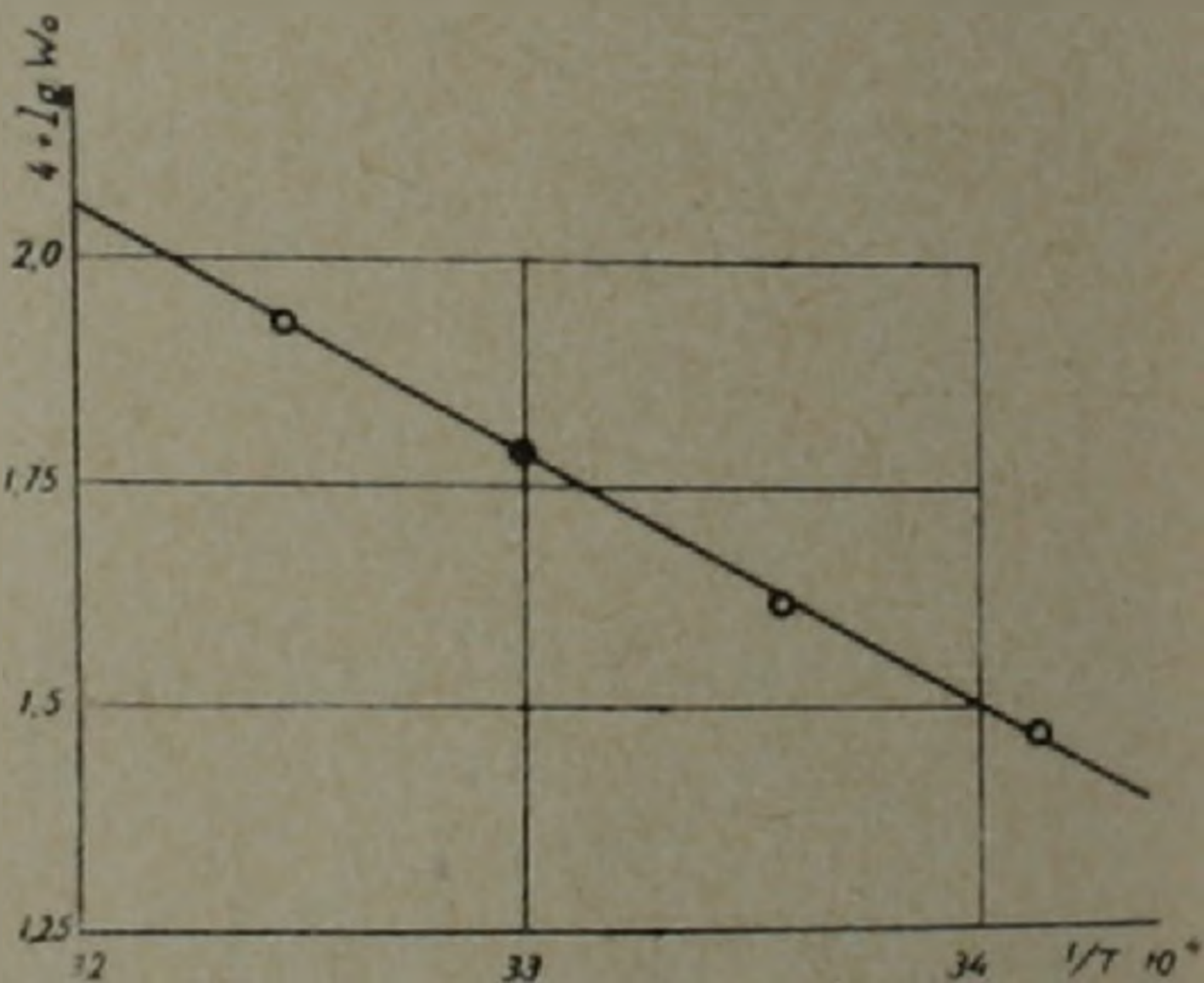


Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции в Аррениусовских координатах.

II. Влияние температуры на скорость образования ацетальдегида. Опыты ставились в интервале температур $20^\circ - 35^\circ\text{C}$ и при условиях

$$(A)_0 = (P)_0 = 0,02 \text{ моль/л.}$$

Данные измерения приведены на рис. 4 в аррениусовских координатах.

Эффективная энергия активации равна 12,8.

На основании полученных кинетических данных приводится сводная таблица 3.

Таблица 3

Сравнение законов скорости израсходования персульфата и накопления ацетальдегида

$W_- = - \frac{d(S_2O_8^{--})}{dt}$ по измерению расхода $K_2S_2O_8$	$W_+ = + \frac{d(CH_3CHO)}{dt}$ по накоплению ацетальдегида
$k_0(P)^{3/2} (A)$	$k_0(P)^{3/2} (A)$
$E_{эф.} = 13 \frac{ккал}{моль}$	$E_{эф.} = 12,9 \frac{ккал}{моль}$
$k_{эф.} = k_0 + \frac{a(LiOH)}{b + (LiOH)}$	$k_{эф.} = k_0 + \frac{a(LiOH)}{b + (LiOH)}$
При $(LiOH)_0 \geq 0,075 \frac{моль}{л}$ $W_- \neq f(LiOH)$	При $(LiOH)_0 \geq 0,075 \frac{моль}{л}$ $W_+ \neq f(LiOH)$

Ереванский государственный университет

Ք. Տ. ՂՈՒԿԱՍՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ թղթակից-անդամ Հ. Հ. ՉԱԼԹԻԿՅԱՆ, Ն. Մ. ԲԵՅԼԵՐՅԱՆ

Ացետալդեհիդի գոյացման կինետիկան ջրային լուծույթում դիէթիլամինաէթանոլը պերսուլֆատով օքսիդացնելիս

Դիէթիլամինաէթանոլ — պերսուլֆատ ռեակցիայի մեխանիզմը պարզաբանելու համար ուսումնասիրվել է ացետալդեհիդի գոյացման կինետիկան ջրային լուծույթում: Ացետալդեհիդի գոյացման կինետիկան ուսումնասիրվել է պոլյարոգրաֆիկ եղանակով:

Երբ ունենք ստեխիոմետրիկ հարաբերությամբ $[[A]_0/[P]_0=2]$ վերցրած ռեակցիոն խառնուրդ, ապա ամինի կեսը վեր է ածվում ացետալդեհիդի, իսկ պերսուլֆատի ծախսը համարժեք է գոյացած ացետալդեհիդին:

էֆեկտիվ ակտիվացման էներգիան 12,9 կկալ/մոլ է:

Հաստատված է, որ՝

$$- \frac{d(S_2O_8^{--})}{dt} = + \frac{d(CH_3CHO)}{dt} = k_{էֆ.} (P)^{1/2} (A)$$