

де: t – поточний час; T – час повного вилучення цільового компоненту;

$$\Phi = \frac{1}{6} - \frac{\Phi_0^2}{2} + \frac{\Phi_0^3}{3};$$

Φ_0 – безрозмірний радіус твердих частинок, які містять цільовий компонент

$$\Phi_0 = \frac{r}{R};$$

R – радіус твердих частинок; r – радіус, який характеризує наявність цільового компоненту на відповідний час.

$$\tau = \frac{D_m t}{R^2} \cdot \frac{C_1}{\eta};$$

D_m – коефіцієнт дифузії; C_1 – концентрація, яка відповідає часу t ; η – маса речовини в одиниці об'єму.

Відповідно до рівняння (1) між величинами Φ і t існує лінійна залежність, тому коефіцієнт дифузії визначається за рівнянням:

$$D_m = \frac{\eta R^2}{C_s} \cdot \text{tg} \alpha. \quad (2)$$

Для визначення коефіцієнта дифузії необхідна постановка експерименту для встановлення залежності $C_1=f(t)$. Значення Φ_0 , які відповідають різним t , розраховують з рівняння матеріального балансу

$$\beta(1 - \Phi_0^3) = C_1, \quad (3)$$

де: $\beta = \frac{M_0}{W}$; M_0 – маса цільового компоненту, який підлягає вилученню; W – об'єм екстрагенту. Дана методика справедлива для різних розмірів частинок, оскільки коефіцієнт дифузії не залежить від їх геометричного розміру. Згідно з згаданою вище методикою, визначались коефіцієнти дифузії для сірки, озокериту та інші в органічних розчинниках (нафта, C_2Cl_4 , БР-1).

2. Метод, заснований на аналізі кінетики екстрагування з шару пористого матеріалу, в основі якого використовується рівняння такого виду:

$$T = \frac{\eta R^2}{6(C_s - C_n)D_m} + \frac{\eta \eta_p H}{\rho_p(C_s - C_n)U_m}, \quad (4)$$

де: C_s – концентрація насичення; C_n – початкова концентрація; H – висота шару пористих частинок; ρ – густина речовини; η_p – маса частинок в одиниці об'єму; η – маса цільового компоненту в одиниці об'єму; U – фіктивна швидкість екстрагенту; m – пористість матеріалу.

Згідно з рівнянням (4), час повного екстрагування цільового компоненту можна представити в координатах $T-H$, прямою, яка відсікає на осі ординат при $H=0$ відрізок t_1 , і нахилу під кутом α , тангенс якого дорівнює:

$$\frac{1}{v} = \text{tg} \alpha = \frac{\eta \eta_p}{C_s U_p m} \quad (5)$$

де v – швидкість, з якою рухається матеріал.

Залежність $T=f(H)$, яка будується за результатами експериментів, при різних значеннях висоти шару дає можливість визначити коефіцієнт внутрішньої дифузії D_m за рівнянням:

$$D_m = \frac{R^2 \eta}{6 C_s t_1} \quad (6)$$

при $C_n = 0$.

За даним методом визначались коефіцієнти дифузії для сірки в тетрахлоретилені при умовах безперервного процесу.

3. Метод визначення коефіцієнтів дифузії, який базується на дослідженнях процесу екстрагування в капілярних моделях.

Даний метод може знайти застосування в тих випадках, коли вилучення цільових компонентів ускладнюється іншими факторами. Він базується на дослідженні рівняння кінетики екстрагування з капіляру при різних гідродинамічних умовах виду:

$$\rho_T F \frac{dx_R}{dt} = -D_m F \frac{C_s - C_1}{x_R \pm x_0}, \quad (7)$$

де: F – площа поперечного перерізу капіляра; x_0 – глибина зони в капілярі, яка утворюється в умовах перемішування, в якій концентрація дорівнює концентрації в ядрі розчинника; x_R – глибина зони, яка відповідає часу t і в якій концентрація дорівнює концентрації насичення C_s .

При $x_R \gg x_0$ процес екстрагування лімітується внутрішньою дифузією:

$$x_R = \sqrt{\frac{2D_m(C_s - C_1)}{\rho_T}} \cdot \sqrt{t}. \quad (8)$$

Згідно з рівнянням (8), між величинами x_R і $\sqrt{t}$ існує лінійний зв'язок. Тому є можливість визначення коефіцієнту дифузії за тангенсом кута нахилу прямої $x_R = f(\sqrt{t})$:

$$\text{tg} \alpha = \sqrt{\frac{2D_m(C_s - C_1)}{\rho_T}}; D_m = \frac{\text{tg}^2 \alpha \cdot \rho_T}{2(C_s - C_1)} \quad (9)$$

Для визначення коефіцієнту внутрішньої дифузії необхідно експериментально отримати залежність зміни зони екстрагування відносно часу. За цією методикою визначались коефіцієнти внутрішньої дифузії Al_2O_3 з бокситових спеків $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ та інші.

УДК 541.13:54-39

Ст. викл. Н.Л. Пандяк; доц. Р.Є. Теодорович – УкрДІТУ

ВІДНОВЛЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ПЕРОКСИДІВ НА РТУТНОМУ КРАПЕЛЬНОМУ ЕЛЕКТРОДІ

Отримано параметри полярографічного відновлення пероксидів ацилів в диметилформамід-водних розчинах тетраалкіламонієвих солей. Виявлено, що попередня протонізація молекул пероксиду зумовлює полегшення катодного процесу. Показано, що зміна протогенності середовища дозволяє регулювати швидкість стадії переносу другого електрону і вивчати інтермедіати.

We have obtained the parameters of polarographic reduction of acyle peroxides in dimethylformamide-water solutions of tetraalkylammonium salts. It has been manifested that the easion of the cathodic process is caused by preceding protonisation of the molecules of the peroxides. It has been proved that the change of protonogenity of the medium lets us regulate the speed of the stage transference of the second electron and study intermediates.

Висока реакційна здатність органічних пероксидів зумовлює їх використання в різних виробничих процесах, і насамперед в процесах, які здійснюються завдяки генеруванню вільних радикалів в умовах термолізу, фотолізу і окисно-відновних реакцій. Реалізація хімічних перетворень з участю радикалів в полімерному та інших виробництвах вимагає детального дослідження ініціаторів із специфічними властивостями в різних модельних середовищах [1]. Вольтамперометричні дослідження сполук цього класу дозволяють оцінити реакційну здатність як в різних хімічних перетвореннях, так і їх активність у власне електрохімічних перетвореннях [2].

Проведені детальні дослідження відновлення пероксидів ацилів у диметилформамід-водних розчинах тетраалкіламонієвих солей на ртутному крапельному електроді (РКЕ). Встановлено, що катодне відновлення досліджуваних пероксидів залежно від поляризації електроду лімітується дифузією або адсорбцією.

Виявлено, що гідрофобні молекули пероксидів ацилів $RC(O)OOC(O)R$ зі збільшенням протогенності середовища зумовлюють виникнення адсорбційних струмів, і на їх полярограмах з'являються максимуми. Зсув значень $E_{1/2}$ в анодну область на вольтамперних кривих пероксидів ацилів в диметилформаміді на фоні 0,1 М $(C_2H_5)_4NClO_4$ при додаванні води вказує на те, що катодний процес відбувається, очевидно, з попередньою протонізацією молекул пероксиду.

Додавання желатину (1 % об.), який адсорбційно конкурує на поверхні ртутної краплі з молекулами пероксидів, знижує їх поверхневу концентрацію і зумовлює зникнення максимуму на полярограмі. При цьому паралельно зменшується вміст води в приелектродному просторі. В таких умовах на полярограмах пероксидів ацилів чітко виділяються два ступені послідовного відновлення перексидної групи. При полярографуванні в номінально безводному ДМФА після досягнення певної концентрації пероксиду полярограма стає одноступеневою. Додавання слідових кількостей води зумовлює їх повторну появу. Фенозан-І, який володіє одночасно властивостями поверхневоактивної речовини і "пастки" вільних радикалів, цей ефект нівелює. Таким чином, зміна протогенності середовища в цілому або ж приелектродного простору дозволяє регулювати швидкість стадії переносу другого електрона і вивчати інтермедіати.

Література

1. Антоновский В.Л. Органические перекисные инициаторы. – М.: Химия, 1972. – С. 362-426.
2. Шварцовская Н.Л., Горбачевская К.Р., Яцишин М.Н. Полярографическое восстановление ацетиленовых пероксидов. Журн. общ. химии. 1997. Вып. 5. – С. 829-832.

ДО ВІДОМА АВТОРІВ СТАТЕЙ

При підготовці статей для науково-технічного журналу "Науковий вісник" радимо авторам дотримуватись таких рекомендацій.

Автор поданої до друку статті повинен чітко уявити коло читачів, на яке він розраховує. Рекомендуємо дотримуватись деяких загальних правил побудови науково-технічної статті: чітко і зрозуміло сформулювати постановку задачі; доступно викласти методику її розв'язання; зробити висновки – науковцям або дати практичні рекомендації – виробникам. Наукова праця повинна містити необхідні характеристики описаних конструкцій чи схем, але в ній не має бути ні зайвого опису історії питання, ні відомих з підручників ілюстрацій, даних, математичних викладок.

Текст статті обсягом 4-8 сторінок необхідно подавати українською, російською, німецькою чи англійською мовою, друкувати на папері формату А4 за допомогою ЕОМ у редакторі MS Word (шрифт – Times New Roman, розмір – 14 points, рядки – через 1.5 інтервали, поля – 2 см по периметру) без присвоєння жодних стилів і оформляти в такій послідовності. На початку статті проставляється індекс УДК (Універсальної десятикової класифікації), в заголовку українською та англійською мовами вказуються: вчене звання, ініціали і прізвище автора (або авторів), науковий ступінь, скорочена назва закладу, в якому виконана робота, назва статті, анотація та ключові слова.

Сторінки рукопису нумеруються, а на полях олівцем вказуються місця ілюстрацій і таблиць, якщо останні додаються до статті на окремих листках. Особливу увагу необхідно звернути на акуратний набір формул, індексів і показників, з використанням можливостей редактора MS Equation.

При підготовці рукопису необхідно користуватися науково-технічними термінами відповідно до діючих стандартів на термінологію, наведений матеріал не повинен дублювати таблиці. Скорочення слів, імен, назв у тексті статті не допускаються. Можливе використання тільки загальноприйнятих скорочень – мір (тільки після цифр), хімічних, фізичних і математичних величин. Назви установ, підприємств, марки механізмів і т.д., що згадуються в тексті статті вперше, необхідно писати повністю (вказуючи в дужках скорочену назву); надалі ця назва може зустрічатися у скороченому вигляді.

У таблицях необхідно точно вказувати одиниці фізичних величин, у назвах граф слова скорочувати небажано. Таблиці необхідно виконувати переважно вздовж листа з максимальною насиченістю інформації в рядках. Надто громіздких таблиць складати не рекомендується.

Ілюстрації (фотографії та рисунки) до статті подаються в одному примірнику. Фотографії повинні бути контрастні, розміром не менше 9×12 см, рисунки – розміром не більше стандартного листа, виконані чорною тушшю пером на якісному папері. Допускається подання рисунків у форматі *.cdr (редактор CorelDRAW), у форматі *.tif або *.jpg (редактор PhotoShop, 300 dpi, b/w або 256 Grayscale) чи оформлених у середовищі MS Excel. У тексті статті посилання на ілюстрації беруться в круглі дужки, позиції на рисунках розташовуються за годинниковою стрілкою і повинні відповідати наведеним у тексті. Окремо подані ілюстрації на зворотній стороні нумеруються і підписуються олівцем.

При посиланні в тексті статті на роботи інших авторів у квадратних дужках вказують номер позиції списку літератури, яка подається в кінці статті. Список літератури оформляється згідно з вимогами і правилами складання бібліографічного опису документа. Імена іноземних авторів даються українською транскрипцією, назви робіт – мовою оригіналу. У випадку наведення цитати необхідно вказати, звідки вона взята (автор, назва роботи, номер тому, рік видання, сторінки).

У кінці статті додаються такі матеріали: прізвища та ініціали авторів, назва статті, короткий реферат (3-5 рядків) українською та англійською мовами. Українською мовою подається заява з вказанням для кожного автора вченого звання та наукового ступеня, посади, повної та скороченої назви закладу, де виконана робота, службової та домашньої адреси, номери телефо-