

# Термохімія реакцій в системі цукроза-вапно-вода

**Р.Ц. Міщук**, доктор технічних наук, старший науковий співробітник УкрНДІЦП

У статті було розглянуто зменшення кількості тепла від утворення сухих речовин між сахарозою та кальцієм. Досліджено формування процесів, які зменшують теплову енергію. У той же час кількість цієї теплоти практично однакова для різної температури.

Ключові слова. Комплекс, кальцій, теплота реакції, цукрозат кальцію.

In the articles was determined quantity of thermal heat from formation of complexes between sucrose and calcium. And the processes formation complexes thermal heat liberated. In the same time quantity this heat practical is same for different temperature.

Key words. Complex, calcium, heat of reaction.

Може здатися достатньо дивною ситуація, при якій написання хімічних реакцій проводиться без врахування наявності у розчині цукрози [1, 3-4]. Водночас, не враховуючи її наявності в системі цукроза-вапно-вода, яка зустрічається при розгляді реакцій під час вапняково-вуглекислотної очистки дифузійного соку, практично неможливо пояснити, наприклад, затримку в утворенні осаду карбонату кальцію на першій сатурації, пропорційне збільшення розчинності вапна при збільшенні концентрації цукрози в розчині, та деякі інші аномалії, наприклад, фіктивне збільшення кількості кальцію і тому подібне. Наявність цукрози у розчині збільшує кількість кальцію на ~20-25%, при його визначенні у продуктах виробництва шляхом титрування розчину вапна сильною кислотою, наприклад, HCl [5].

Для об'єктивності потрібно підкреслити, що необхідність врахування цукрози в реакціях, які протікають в системі цукроза-вапно-вода, підкреслюється в монографії [3]. У підручнику [4] навіть наводиться можлива формула утворення вуглекальцієвого сахарату, а в статті [16] приводяться навіть реакції, внаслідок протікання яких утворюється вуглекальцієвий сахарат та наводяться наслідки його утворення. Однак відсутність знання складу комплексу між цукром та вапном не дозволило авторам [16] дати більш точну і реальну формулу вуглекальцієвого сахарату.

У колективній монографії [6] по суті зроблені умовні підсумки, які розглядали рівновагу в системі цукроза-вапно-вода через теорію приєднан-

ня, теорію заміщення та теорію колоїдного утворення сахаратів з використанням хімічної та гідратної теорій утворення сахаратів [6]. Таким чином, на мій погляд, у монографії [6] підведені деякі підсумки проблеми рівноваги в системі цукроза-вапно-вода приблизно станом на початок 20-го сторіччя (точніше на період 1920-1930 років). В той же час станом на сьогодні, рівновага в подібних системах розглядається з позицій координаційної хімії, основні положення якої були сформульовані Л. Вернером у 1938 році. [7]. Використання координаційної теорії утворення хімічних сполук дозволило вирішити низку дуже важливих проблем хімії й в першу чергу пояснити, наприклад, підвищення витрат кальцію при нейтралізації органічних кислот, які у теперішній час пояснюються утворенням комплексних сполук. У зв'язку з чим у сучасних довідниках [13] наводяться константи нестійкості ( $\beta_i$ ) не тільки кальцієвих солей органічних кислот ( $\beta$ ), а і константи нестійкості комплексних сполук таких кислот с кальцієм [13]. Наприклад, карбонові кислоти, мурашина та оцтова, які знаходяться у продуктах цукрового виробництва, створюють з іонами кальцію не тільки солі Ca (HCOO)<sub>2</sub> ( $\lg\beta_2=1.25$ ) та Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> ( $\lg\beta_2=1.40$ ), але і комплексні сполуки Ca (HCOO)<sup>+</sup> ( $\lg\beta_1=1.20$ ), та Ca (HCOO)<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $\lg\beta_3=0.40$ ), і Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sup>+</sup> ( $\lg\beta_1=1.10$ ), Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub><sup>-</sup> ( $\lg\beta_3=0.60$ ) [13].

Окрім наведених прикладів методи координаційної хімії дозволяють у тому числі довести можливість утворення хімічної сполуки між цукрозою і вапном [9] та визначити її склад. Такі сполуки у

відповідності до їх утворення, згідно з тезами координативної теорії, записуються наступним чином:  $[Ca_m Cx_n]^{+i} (OH)_i^-$ , або  $Ca_p [Ca_m Cx_n]^{+i} (OH)_i^-$  [9, 11]. Остання сполука розглядається у випадку використання принципу: «ядро–ланка» [10].

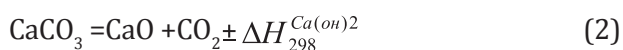
На наш погляд буде доречним навести сучасне формулювання утворення комплексів [18]: комплексоутворення – це процес утворення стабільного молекулярного об'єднання, утворення якого супроводжується формуванням донорно-акцепторного π- або σ-зв'язку. У якості комплексоутворювача може виступати будь-який іон, окрім водню (H<sup>+</sup>), або будь-яка молекула. Під таке формулювання у якості комплексоутворювача (ліганда) підходить молекула цукрози.

Рівновага в системі цукроза–вапно-вода нами вже розглядалась [11]. У представленій роботі розглянемо теплові процеси, які супроводжують реакції утворення хімічних сполук і в першу чергу між цукрозою та гідроксидом кальцію. Для цього будемо користуватись довідковими даними, наведеними у підручнику [12], оскільки їх значення можуть коливатись в залежності від використаного довідника. Тепер у першу чергу розглянемо реакції, які протікають під час дефекації. Вважаємо, що важливою і навіть головною хімічною реакцією на даному процесі є реакція утворення комплексу, яку представимо у наступному вигляді (1) [11]:



Де: Цу - концентрація цукру, (моль/кг води), Ca(OH)<sub>2</sub> – вапно (моль/кг води).

Використавши хімічне рівняння (1), при проведенні якого протікають не тільки хімічні, а й теплові процеси, в результаті чого може або виділятися або поглинатися тепло. Величину енергії реакції будемо визначати з балансу енергії утворення речовин, які беруть участь у реакції (1) при стандартних умовах ( $\Delta H_{298}^0$ ). Почнемо розгляд з реакції розкладу вапняку. Протікаюча при цьому реакція добре відома та досліджена (2) [12, 15].

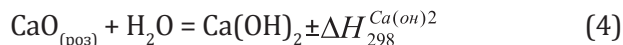


Тепло, яке виділяється або поглинається при цій реакції, визначимо по стандартним величинам утворення реагуючих сполук. Тобто, його величину оцінимо з наступного рівняння:

$$\Delta H_{298}^{Ca(OH)_2} = (-634,9) + (-393,5) - (-1207,0) = (-1028,4) + 1207,0 = +178,6 \text{ кДж/моль} \quad (3)$$

Таким чином, для проведення реакції (2) треба додавати тепло із розрахунку 1,78 кДж на 1 кг карбонату кальцію.

Отриманий оксид кальцію розчиняється у воді. При цьому протікає реакція (4):

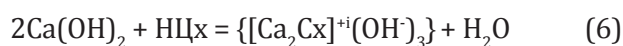


Енергія утворення гідроксиду кальцію буде становити (5):

$$\Delta H_{298}^{Ca(OH)_2} = (-985,2) - [(-634,9) + (-285,8)] = (-985,2) - (-920,4) = -64,8 \text{ кДж/моль} (\Delta H_{298} = -0,875 \text{ кДж/кг Ca(OH)}_2). \quad (5)$$

Таким чином, при утворенні гідроксиду кальцію загальний тепловий баланс тепла буде потребувати додатково 0,905 кДж/кг Ca(OH)<sub>2</sub>.

Отримавши теплові дані, пов'язані з утворенням вапна та гідроксиду кальцію, перейдемо до визначення утворення комплексу між цукрозою та кальцієм. Для соку, в який введене вапно, можна записати реакцію утворення комплексу в наступному вигляді (6), яка вже вище наводилась (1):



$$\Delta H_{298}^{Ком} = \{(-543,0 \times 2) - 2225,888 (-230,015 \times 3)\} + (-285,8) - (4196,288) = -91,445 \text{ кДж/моль.} (\Delta H_{298}^{Ком} = -0,1068 \text{ кДж/кг Ком}). \quad (7)$$

Де індекс (i) – величина заряду утвореного комплексу [9].

Таким чином, отримали величину енергії утворення комплексу Ca<sub>2</sub>Cx<sup>+i</sup>(OH)<sub>3</sub>. Зауважимо, що при утворенні комплексу сахарози з кальцієм енергія виділяється.

Як відомо, отриманий дефекований сік направляється на першу сатурацію, де обробляється сатураційним газом з концентрацією CO<sub>2</sub> біля 30%. При цьому при pH>10 протікають наступні процеси:

перехід (CO<sub>2</sub>)<sub>(г)</sub> із газової фази в розчин із відповідною зміною енергії системи (8) :

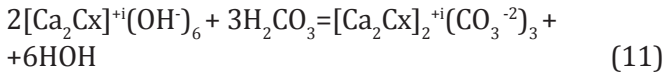
$$(CO_2)_{(г)} \rightarrow (CO_2)_{(р)} = -19,75 \text{ кДж/моль} (-0,449 \text{ кДж/кг CO}_2) \quad (8)$$

гідратація вуглекислого газу (9, 10):

$$(CO_2)_{(г)} + HON^- = HCO_3^- + OH^- \Delta H = -46,67 \text{ кДж/моль} \quad (9)$$



Загальне вивільнення енергії складає - 1,995 кДж/кг CO<sub>2</sub>. Оскільки в розчині дефектованого соку вільного вапна практично не існує, то при цьому протікає наступна реакція (11):

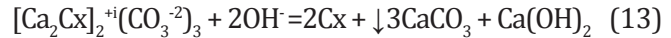


При протіканні реакції утворюється вуглекислотний цукрозат кальцію, якщо відомий склад комплексу кальцію з цукрозою. У даному випадку рівняння утворення вуглекислотного цукрозату кальцію може бути записане у вигляді рівняння (11). Якщо рівняння (11) вірне, то можемо отримати дані по теплоті утворення вуглекислотного цукрозату кальцію. У результаті отримуємо (12):

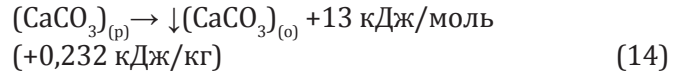
$$\Delta H_{298}^{Ком} = (-8649,466) + (-1714,98) - [(-8003,933) + (-2025,69)] = (-10364,446) + [(-10029,623)] = -334,823 \text{ кДж/моль}$$

$$(\Delta H_{298}^{Ком} = -0,3268 \text{ кДж/кг комп.}) \quad (12)$$

Молекулярна маса вуглекислотного цукрозату кальцію [Ca<sub>2</sub>Cx]<sub>2</sub><sup>+</sup>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>3</sub> становить 1024,6 одиниці. Необхідно зауважити, що на відміну від комплексу [Ca<sub>2</sub>Cx]<sup>+</sup>(OH<sup>-</sup>) константа рівноваги якого в першій зоні концентрацій цукрози коливається в межах 2,0810<sup>-3</sup> - 1,5210<sup>-2</sup> одиниць, і тому він є достатньо стійким. А константа рівноваги комплексу {[Ca<sub>2</sub>Cx]<sub>2</sub><sup>+</sup>(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>3</sub>} суттєво нижча і він досить швидко розкладається по наступній схемі:



Під час розкладу вуглекислотного цукрозату кальцію потрібно витратити +51,43 кДж/моль (+0,23 кДж/кг CaO) тепла. Після розкладу вуглекислотного цукрозату кальцію в осад випадає карбонат кальцію. При даному фазовому переході тепло поглинається.



Необхідно підкреслити, що наведені теплові ефекти реакцій відносяться до стандартної температури 25°C. Але ці реакції (6, 11-14) у виробництві протікають при більш високих температурах 60-80°C. Тому реальні значення величини теплового ефекту можуть відрізнитись і бути іншими від його значення при 25°C. Для визначення залежності теплового ефекту реакції від температури потрібно знати істинну молярну теплоємність реагуючих речовин, що дозволяє отримати залежність теплового ефекту реакції від температури [12]:

$$\frac{dq}{dT} = \sum \nu C_p^{\text{кін}} - \sum \nu C_p^{\text{поч}} \quad (15)$$

$\frac{dq}{dT}$  - швидкість зміни теплоємності при зміні температури,  $\sum \nu C_p^{\text{кін}}$  - сума істинних молярних теплоємностей кінцевих продуктів реакції,  $\sum \nu C_p^{\text{поч}}$  - сума істинних молярних теплоємностей початкових продуктів реакції,  $\nu$  - величина стехіометричного коефіцієнта у формулі реагуючої речовини.

**Таблиця 1**  
**Теплота утворення та істинна молекулярна теплоємність комплексів в системі цукроза-вапно-вода**

№ п/п	Назва і склад комплексу	Істинна теплоємність при температурі, °C		Теплота утворення (розкладу) комплексу, кДж/кг комп
		25	80	
1	Цукроза (кДж/моль, град.)	0,604	0,620	-
2	Цукроза з вапном [Ca <sub>2</sub> Cx] <sup>+</sup> (OH <sup>-</sup> ) <sub>3</sub> (кДж/моль, град)	0,8394	0,8717	-0,1068
3	Вуглекислотний цукрозат кальцію [Ca <sub>2</sub> Cx] <sub>2</sub> <sup>+</sup> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) <sub>3</sub> (кДж/моль, грам)	1,655	1,738	-0,3268
4	Вуглекислотний цукрозат кальцію [Ca <sub>2</sub> Cx] <sub>2</sub> <sup>+</sup> (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ) <sub>3</sub> (кДж/кг комп)	-	-	+0,0502

Оскільки комплекси цукрози з вапном  $\{[Ca_2Cx]^{+}(OH^-)_3\}$  (реакція (6)), та вуглекислотного цукрозату кальцію  $\{[Ca_2Cx]_2^{+}(CO_3^{-2})_3\}$  (реакція (11)) є повністю новими сполуками і їх теплоємність невідома. Для її отримання використали методику, запропоновану у роботі [12]. Для кожної сполуки повинна витримуватись рівність:

$$C_p = (\sum \nu C_p) \quad (16)$$

$C_p$  - істинна молекулярна теплоємність хімічного елементу, який входить у формулу реагуючої речовини при даній температурі (вуглець, водень, кисень і тому подібне),  $\nu$ -коефіцієнт при даному елементі формули. Залежність істинної молекулярної теплоємності  $C_p = f(T)$  відома [12, 14] практично для багатьох елементів та сполук. Використавши ці залежності, отримали можливість оцінити істинну молекулярну теплоємність комплексу цукрози з вапном при 25°C та при 80°C і для вуглекислотного цукрозату кальцію при тих же температурах (табл. 1). Як видно з отриманих результатів, при підвищенні температури з 25 до 80 градусів молекулярна теплоємність комплексу збільшується (табл. 1). На жаль це збільшення знаходиться на рівні похибки розрахунку 4-5% і тому його можна не враховувати.

Також потрібно зупинитись на питанні хімії утворення комплексу між цукрозою та вапном. На мій погляд, найбільш вірогідною є схема, запропонована в роботі при розгляді утворення комплексів між катіонами (в тому числі кальцієм) та органічними кислотами [17]. По цій схемі метал (в нашому випадку кальцій) витісняє водень з карбонільної групи (-COOH). У результаті в інфрачервоних спектрах карбоксильних смуг органічної кислоти з'являються смуги карбоксил-іону з частотою (1510-1630  $cm^{-1}$ ).

Таким чином, утворення комплексів між цукрозою та вапном супроводжується виділенням теплоти, величина якої практично не змінюється при збільшенні температури реакції до 80 °C. У той же час розпад вуглекислотного цукрозату кальцію супроводжується поглинанням теплоти. ■

#### Список використаних джерел

1. Бобровник Л.Д., Очистка диффузионного сока. / Бобровник Л.Д., Рева Л.П. // Сб. Физико-химические процессы сахарного производства. - М. : ВО Агропромиздат, 1987. - С. 34-74.
2. Pončini L. Interaction of metal ions with sucrose - a review. // International sugar journal. - 1979. - v. 81.

- № 962. - P. 36-37.

3 Логвін В.М Інтенсифікація першої сатурації. - К. - 1998. - 222 с.

4. Сапронов А.Р. Технология сахарного производства // М. : Агропромиздат, 1986. - 432 с.

5. Мищук Р.Ц. К вопросу определения кальция по щелочности. // Сахарная промышленность. - 1996. - №4. - С. 21-23.

6. Головин П.В., Сахараты и их применение в промышленности / Головин П.В, Герасименко А.А., Третьяков Г.С., К. : Изд АН. УССР. - 1950. - 236 с.

7. Вернер Л. Новые воззрения в области неорганической химии. / Л. : Теортехиздат, 1936. - 290 с.

8. Россоти Ф. Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах / Россоти Ф, Россоти Х, М. : Мир. - 1965. - 354 с.

9. Мищук Р.Ц. Равновесие в системе сахароза - окись щелочноземельного металла - вода / Мищук Р.Ц., Шпилевская Т.И. // Сахар. - 2012. - №11. - С. 41-44

10. Sillen G. L. On equilibria in systems with polynuclear complex formation. Methods for deducing the composition of complexes from experimental data. «Core+links» complexes, // Acta chemical scandinavica, 1954. - v.8. - P. 299-317.

11. Мищук Р.Ц Концентрация и состав основных компонентов в системе сахароза-известь-вода. // Сахарная промышленность. - 1996. - №2. - С. 12-15.

12. Бесков С.Д. Техничко-химические расчеты. - М. : Высшая Школа. - 1962. - 466 с.

13. Справочник по химии. // Под редакцией Никольского, - М. : Химия. - 1965. - т. 3. - С. 150.

14. Казанская А.С. Расчеты химических равновесий. /Казанская А.С., Скобло В.А., М. : Высшая Школа. - 1974. - 288 с.

15. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести. / М. : Изд. литературы по строительству. - 1972. - 240 с.

16. Бобрівник Л.Д. Утворення та руйнування кальцій- карбонатних сахарозних комплексів у процесі карбонізації вапняно-сахарозних розчинів. / Бобрівник Л.Д. Логвін В.М. Виговський В.Ю. // Цукор України. - 2011. - №3. - С. 34-39.

17. Шевченко Л.Л. Инфракрасные спектры солей и комплексных соединений карбоновых кислот и некоторых их производных. // Успехи химии. - 1963. - т. 32. - Вып. 3. - С. 457.

18. Крестов Г.А., Классификация химических реакций, /Крестов Г.А., Березин Б.Д. // Изв ВУЗов, Х и хим.техн. - 1979. - т XX11. - №8. - С. 1020.