

Булавин В. И.,
Блинков Н. А.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ТВЕРДОФАЗНЫХ АДсорбЕНТОВ

В статье приведены результаты исследований по кинетике образования кристаллогидратов твердофазными неорганическими адсорбентами.

Полученные на основе измерений концентрации и теоретические данные использовали для вычисления констант скоростей реакции и для расчета порядка реакции образования кристаллогидратов кислыми солями натрия ортофосфатной кислоты. Установлено, что указанная реакция образования кристаллогидратов имеет второй порядок, что согласуется с литературными данными о реакциях присоединения.

Ключевые слова: реакция, скорость, порядок, кинетика, кристаллогидраты, ортофосфаты, этиловый спирт, уравнение.

1. Введение

Кристаллогидраты, в основном, характерны для многих неорганических соединений. Их образуют как соли, так и основания и даже кислоты. В связи с этой способностью некоторых безводных солей, образующих кристаллогидраты, их нередко применяют в качестве осушителя — газов или органических слабополярных жидкостей [1–3].

Как известно, кристаллогидраты могут быть соединениями как постоянного состава, если вещество способно образовывать только одну разновидность кристаллической решетки (например, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), так и переменного состава, если вещество способно образовывать кристаллогидраты переменного состава. Например, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Производя измерения концентрации оставшейся воды в таких слабополярных жидкостях от времени их контакта с твердым неорганическим адсорбентом, можно определить скорость убывания ее по мере связывания в кристаллогидрат [4].

Актуальность работы связана с широкими перспективами применения твердофазного адсорбента для обезвоживания слабополярных органических жидкостей, в частности — этанола, который является побочным продуктом производства глютенa. Нет литературных данных о порядке реакции образования кристаллогидратов, следовательно в промышленных условиях необходимо твердо понимать, реакция какого порядка будет протекать и каким образом. Засыпка исходного количества адсорбента и время ожидаемого протекания реакции, подбор выгодной температуры и расчет необходимых констант напрямую зависят от порядка реакции. Следовательно, тема является актуальной.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Образование кристаллогидратов из безводной соли происходит путем постепенной кристаллизации из

перенасыщенного раствора в единую кристаллическую решетку, содержащую молекулы воды и исходное вещество (например, CuSO_4). На первой стадии при взаимодействии адсорбента с водой может иметь место его распад на ионы (при образовании кристаллогидратов ионных соединений), после чего образуется новая связь с молекулами воды. Далее следует образование новой прочной кристаллической решетки, но в которую входят уже молекулы воды и исходная соль [5].

Реакция завершается, когда адсорбент максимально насытился водой до определенного состава, либо же до практически полного извлечения молекул воды из смеси. Сродство к воде у адсорбентов, образующих кристаллогидрат, весьма велико, что позволяет практически полностью удалить воду из водосодержащей слабополярной органической жидкости. Скорость извлечения воды изменяется на протяжении всего процесса: она максимальна вначале и минимальна в конце. Однако, если адсорбент склонен к образованию ступенчатого кристаллогидрата, или иначе говоря, кристаллогидрата переменного состава, то на непродолжительное время скорость образования кристаллогидратов может в некоторых случаях кратковременно повышаться, в особенности в случае, если тепловыделение оказывается незначительным, чтобы замедлить их образование [6].

Представляет научный и практический интерес определение кинетических параметров указанных выше процессов: порядка реакции образования кристаллогидратов, энергии активации, а также определение влияния температуры на процесс образования кристаллогидратов. Для определения порядка реакции используют как графический метод, так и расчеты по кинетическим уравнениям первого, второго и третьего порядка на основании экспериментальных данных [5–7].

3. Объект, цель и задачи исследования

Объектом исследования являлась реакция присоединения воды неорганической солью гидроортофосфатом

натрия с поэтапным образованием кристаллогидратов трех составов, исходя из литературных данных [8, 9] — $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, и в конечном итоге $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Это — реакция кристаллизации, то есть — соединения безводной соли и воды с образованием кристаллогидрата.

Целью исследования ставилось установление, какого же порядка являлась данная реакция. Как известно, существуют реакции первого, второго и третьего порядков.

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить такие задачи:

1. Провести три реакции при трех разных температурах. Разные температуры необходимы для расчета энергии активации.

2. После проведения реакций оценить их ход. Построить таблицы с соответствующими значениями концентрации H_2O .

3. Произвести последовательно вычисления констант реакции. Сделать это по трем уравнениям и составить соответствующие три таблицы.

4. Сделать анализ выборок, при необходимости, на соответствие их доверительному интервалу. Таким образом, определить порядок реакции.

5. Рассчитать энергию активации.

6. Сделать выводы о ходе реакции.

4. Результаты обработки данных по обезвоживанию слабополярной органической жидкости

Для реакции образования кристаллогидрата из безводной соли использовали натрий гидроортофосфат Na_2HPO_4 — твердофазный адсорбент, способный образовывать кристаллогидрат состава $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, то есть связывать 12 моль воды одним молем адсорбента. Последний умеренно растворим в воде (7,66 г/100 см³ воды) [8]. Это дает возможность постепенно, но в то же время достаточно быстро переводить находящуюся воду в слабополярной органической жидкости в раствор, после чего достигается перенасыщение и образуется кристаллогидрат [9].

Для обезвоживания использовали 1 моль натрий гидроортофосфата на 1 дм³ водосодержащей органической малополярной жидкости с учетом того, что объемная доля воды в последней составляет 20 %.

Для определения порядка реакции образования кристаллогидрата натрий гидроортофосфатом, применяли аналитический метод, или так называемый метод подстановки [10]. С этой целью экспериментальные данные подставляли в выражения констант скорости (k) разных (целостно-чисельных) порядков и сравнивали между собой значения констант скоростей, полученных по каждому кинетическому уравнению [10].

Вычисления констант скоростей производили на основании данных, представленных в табл. 1, по уравнениям (1–3).

Расчетные кинетические уравнения имеют вид:

— для реакции первого порядка:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \ln \frac{C_0}{C}, \quad (1)$$

— второго порядка:

$$k_2 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau} - \frac{1}{C_0} \right), \quad (2)$$

— третьего порядка:

$$k_3 = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{C_\tau^2} - \frac{1}{C_0^2} \right), \quad (3)$$

где C_0 — исходная концентрация воды в слабополярной жидкости, моль/дм³, C_τ — концентрация воды на момент времени τ , моль/дм³, τ — время контактирования слабополярной жидкости с натрий гидроортофосфатом.

Расчеты с использованием каждой из приведенных формул дали возможность получить следующий набор значений констант скоростей реакции образования кристаллогидратов при обезвоживании слабополярной органической жидкости.

Для определения энергии активации (E_a) были проведены необходимые расчеты. Расчет скоростей и их анализ по уравнениям (1–3) дал результаты, показанные в табл. 2–4.

Таблица 1

Определение концентрации H_2O в слабополярной жидкости в зависимости от времени контактирования с твердофазным адсорбентом

Время контактирования, τ , мин	0	2	5	10	20	30	60	90	120	180
Концентрация H_2O , моль/дм ³ , при $T = 253$ К	11,1	3,2	1,5	0,8	0,4	0,3	0,15	0,1	0,07	0,05
Концентрация H_2O , моль/дм ³ , при $T = 273$ К	11,1	6,9	4,4	3,0	1,6	1,1	0,7	0,45	0,35	0,2
Концентрация H_2O , моль/дм ³ , при $T = 293$ К	11,1	8,6	6,5	4,3	2,8	1,9	1,2	0,9	0,6	0,4

Таблица 2

Значения констант, вычисленных по уравнению (1)

Время τ , мин	2	5	10	20	30	60	90	120	180
Концентрация H_2O при	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
$T = 253$ К	0,622	0,400	0,263	0,166	0,120	0,067	0,052	0,042	0,030
$T = 273$ К	0,237	0,185	0,130	0,096	0,077	0,046	0,036	0,029	0,022
$T = 293$ К	0,128	0,107	0,101	0,069	0,059	0,030	0,028	0,024	0,018

Таблица 3

Значения констант, вычисленных по уравнению (2) и средние значения

Время τ , мин	2	5	10	20	30	60	90	120	180	—
Концентрация H_2O при	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9	C_{cp}
$T = 253 \text{ K}$	0,111	0,115	0,116	0,120	0,108	0,110	0,110	0,118	0,110	0,112
$T = 273 \text{ K}$	0,027	0,027	0,024	0,024	0,027	0,027	0,022	0,024	0,023	0,025
$T = 293 \text{ K}$	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,013	0,012	0,011	0,013	0,013

Таблица 4

Значения констант, вычисленных по уравнению (3) и средние значения

Время τ , мин	2	5	10	20	30	60	90	120	180
Концентрация H_2O при	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
$T = 253 \text{ K}$	0,045	0,087	0,155	0,312	0,370	0,741	1,112	1,700	2,220
$T = 273 \text{ K}$	0,006	0,009	0,010	0,019	0,027	0,034	0,054	0,068	0,139
$T = 293 \text{ K}$	0,00275	0,00313	0,0039	0,0060	0,008966	0,0114	0,0136	0,023	0,0346

Полученные данные свидетельствуют о тенденции непрерывного снижения константы скорости первого порядка по мере протекания реакции (табл. 1). Это противоречит концепциям о реакциях, значения которой должны оставаться постоянными на всем протяжении пути ее проведения [11].

Анализ данных значений относительно ошибки доверительного интервала говорит о высокой степени достоверности результатов [12].

Иными словами, эта реакция не может быть первого порядка.

Данные табл. 4 показывают, что концентрация воды по мере протекания реакции непрерывно возрастает, что противоречит физическому смыслу. Таким образом, данная реакция не может быть и третьего порядка.

Рассчитываем среднее арифметическое значение констант скорости K_2 для определения энергии активации. Так как температуры у нас 3, энергии активации будет тоже три, и найдем среднюю арифметическую после них. Для всего этого воспользуемся уравнением Аррениуса для определения энергии активации E_a :

$$E_a = \frac{RT_1T_2 \ln \left(\frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \right)}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

В итоге получены значения энергии активации для следующих интервалов температур:

$$E_a (253 - 273 \text{ K}) = -43 \text{ 036 Дж/моль,}$$

$$E_a (253 - 293 \text{ K}) = -33 \text{ 165 Дж/моль,}$$

$$E_a (273 - 293 \text{ K}) = -21 \text{ 733 Дж/моль.}$$

И среднюю энергию активации: -32 644 Дж/моль.

Делаем вывод, что энергия активации всегда отрицательна (так как эта реакция ускоряется с понижением температуры). Это означает, что для успешного окончания реакции энергия должна только отводиться от системы, ни в коем случае не наоборот [10, 13].

Анализ значений констант скоростей реакции по уравнению (3) также оказался весьма отличным от среднего значения.

Таким образом, в первом и третьем случае значения полученных констант скоростей непрерывно убывают и возрастают соответственно и не находятся вблизи среднего значения.

5. Обсуждение результатов обработки данных по обезвоживанию слабополярной органической жидкости

Результаты обработки данных показали однозначно принадлежность указанной реакции к реакции второго порядка. Достоинством метода расчета над графическим методом является его высокая точность, способность к получению достоверной информации без каких-то дополнительных действий. Они не являются результатами ранее проведенных исследований, но при этом являются аналогичными уже проведенным исследованиям по целому ряду предыдущих исследований. Приведенные исследования имеют законченные результаты, и убедительно доказывают принадлежность к реакции второго порядка.

6. Выводы

В результате исследований:

1. Проведен анализ полученных результатов.

Анализ полученных результатов показывает, что реакция описывается уравнением второго порядка, так как полученная зависимость имеет гиперболический характер. Следовательно, она согласовывается и предсказанными в теории данными о реакции присоединения.

2. Проанализировано сходство с теоретическими данными.

Как известно, зависимость $\ln C_0 - \tau$ нелинейна. В то время как для реакций первого порядка ее зависимость от времени является линейной, чего не наблюдалось в текущем процессе, то есть $\ln C_0$ [14]. Это подтверждает также и факт, согласно которым реакция второго порядка имеет место в случае наличия продукта реакции, а также поэтапного превращения двух исходных веществ

в конечный продукт реакции (реакция соединения) [15]. Именно такой реакцией соединения и является взаимодействие между собой гидрортофосфата натрия и воды с образованием конечного продукта $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

3. Сделаны выводы о порядке реакции.

Реакция третьего порядка в рассматриваемых авторами случае исключена, поскольку не наблюдается присутствие трех реагентов, и согласно расчетам по уравнению (3) в табл. 3, начальная концентрация возрастает, чего не наблюдается в данной реакции.

Литература

1. Борисенко, Е. М. Изучение кинетики дегидратации некоторых кристаллогидратов [Текст]: автореф. ... канд. хим. наук / Е. М. Борисенко. — Минск: Белорусский ордена трудового красного знамени государственный университет им. В. И. Ленина, 1969. — С. 3–6.
2. Композитный осушитель газов и жидкостей [Электронный ресурс]: Патент РФ № 2169606; В01D53/26, В01J20/28 / Аристов Ю. И., Гордеева Л. Г., Коротких В. Н., Пармон В. Н., Токарев М. М.; заявитель и патентообладатель Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН. — № 99112544/12; 15.06.1999; опубл. 27.06.2001. — Режим доступа: \www/URL: http://ru-patent.info/21/65-69/2169606.html
3. Аристов, Ю. И. Сушка воздуха: новые композитные сорбенты «соль в пористой матрице» [Текст] / Ю. И. Аристов, М. М. Токарев, В. Н. Коротких, Н. М. Островский, Н. А. Чумакова, И. В. Колтюг, Л. Ю. Хитрина, Н. В. Берниковская, Н. М. Бухавцова // В кн. «Современные подходы к исследованию и описанию процессов сушки пористых тел». — Новосибирск: СО РАН, 2001. — С. 180–211.
4. Гороновский, И. Т. Краткий справочник по химии [Текст] / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч. — 5-е изд., испр. и доп. — К.: Наукова думка, 1987. — 833 с.
5. Ганкин, Ю. В. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции [Текст] / Ю. В. Ганкин. — М.: Граница, 2007. — 318 с.
6. ТОВАЖНЯНСКИЙ, Л. Л. Технология фосфорносодержащих удобрений, кислот и солей [Текст]: учебник / Л. Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, О. Я. ЛОБОЙКО, В. Т. ЯВОРСКИЙ, М. Д. ВОЛОШИН, Г. С. СТОЛЯРЕНКО; под ред. Л. Л. ТОВАЖНЯНСКОГО. — Харьков: НТУ «ХПИ», 2011. — 94 с.
7. Levine, R. D. Molecular Reaction Dynamics [Text] / Rhael David Levine. — Cambridge University Press, 2005. — 568 p. doi:10.1017/cbo9780511614125
8. Laidler, K. J. Chemical Kinetics [Text] / K. J. Laidler. — Ed. 3. — Harper & Row, 1987. — 531 p.
9. Никандров, М. И. Исследование кристаллизации одно- двух- и трехзамещенных фосфатов натрия [Текст] / М. И. Никандров, И. С. Никандров, Ю. В. Краснов // Труды НГТУ им. Р. Е. Алексеева. — Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева, 2010. — С. 249–254.
10. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика [Текст] / Иб Чоркендорф, Ханс Наймантсведрайт; пер. с англ. В. Ролдугина. — 2-е изд. — Долгопрудный: Интеллект, 2010. — 504 с.
11. Гмурман, В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика [Текст]: учеб. пос. / В. Е. Гмурман. — 9-е изд. — М.: Высшая школа, 2003. — 479 с.
12. Бакланов, А. В. Химическая кинетика [Текст]: учеб. пос. / А. В. Бакланов. — Новосибирск: Редакционно-издательский центр НГУ, 2009. — 99 с.
13. Галушник, А. В. Энергия активации стадий процесса электрохимического осаждения меди [Текст]: автореф. ... канд. хим. наук / А. В. Галушник. — К.: Национальный институт им. Вернадского, 2002. — 17 с.
14. Ганкин, В. Ю. Как образуется химическая связь и протекают химические реакции [Текст] / В. Ю. Ганкин, Ю. В. Ганкин. — М.: Граница, 2007. — 318 с.
15. Лидин, Р. А. Константы неорганических веществ [Текст]: справочник / Р. А. Лидин, Л. Л. Андреева, В. А. Молочко. — М.: Дрофа, 2008. — 685 с.

ВИЗНАЧЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ РЕАКЦІЇ УТВОРЕННЯ КРИСТАЛОГІДРАТІВ ТВЕРДОФАЗНИХ АДСОРБЕНТІВ

У статті наведено результати досліджень з кінетики утворення кристалогідратів твердофазними неорганічними адсорбентами.

Отримані на основі вимірів концентрації і теоретичні дані використовували для обчислень констант швидкостей реакції і для розрахунку порядку реакції утворення кристалогідратів кислотними солями натрію ортофосфатної кислоти. Встановлено, що вказана реакція утворення кристалогідратів має другий порядок, що узгоджується з літературними даними про реакції приєднання.

Ключові слова: реакція, швидкість, порядок, кінетика, кристалогідрати, ортофосфати, етиловий спирт, рівняння.

Булавін Віктор Іванович, кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний університет», Україна.

Блінков Миколай Андреевич, аспірант, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний університет», Україна, e-mail: nikolayblinkov@yahoo.com.

Булавін Віктор Іванович, кандидат хімічних наук, доцент, професор кафедри, завідувач кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Блінков Микола Андрійович, аспірант, кафедра загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Україна.

Bulavin Viktor, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine.

Blinkov Nikolay, National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: nikolayblinkov@yahoo.com