

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,  $\text{CuSO}_4$ ). 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  $\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — 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 см<sup>3</sup> 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 дм<sup>3</sup> 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/дм<sup>3</sup>,  $C_\tau$  — концентрация воды на момент времени  $\tau$ , моль/дм<sup>3</sup>,  $\tau$  — 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  $\text{H}_2\text{O}$  в слабополярной жидкости в зависимости от времени контактирования с твердофазным адсорбентом

Время контактирования, $\tau$ , мин	0	2	5	10	20	30	60	90	120	180
Концентрация $\text{H}_2\text{O}$ , моль/дм <sup>3</sup> , 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 $\text{H}_2\text{O}$ , моль/дм <sup>3</sup> , 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 $\text{H}_2\text{O}$ , моль/дм <sup>3</sup> , 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 $\tau$ , мин	2	5	10	20	30	60	90	120	180
Концентрация $\text{H}_2\text{O}$ 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 $\tau$ , 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 $\tau$ , 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:  $-32 \text{ 644 Дж/моль.}$

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 скорости 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*