

Корнеева Раиса Николаевна – вед. инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Бунеева Наталья Михайловна – вед. инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Лукин Алексей Леонидович – д.с.-х.н., кафедра биохимии, микробиологии и биотехнологии Воронежского Государственного аграрного ун-та., Воронеж

Зародин Григорий Сергеевич – инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Киселев Юрий Иванович – инж. кафедры аналитической химии ВГУ, Воронеж

Korneeva Raisa N. – leading engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Buneeva Natalia M. – leading engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University

Lukin Alexey L. – doctor of Agriculture, professor, Department of Chemistry, Voronezh State Agrarian University, Voronezh

Zarodin Grigoriy S. – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Kiselyov Yuriy I. – engineer, Department of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

УДК543.183

Определение порядка реакции адсорбции некаля анионитами

Славинская Г.В., Куренкова О.В.

ГОУ ВПО «Воронежский государственный архитектурно-строительный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 14.05.2010 г.

Аннотация

Константы скорости сорбции анионного ПАВ (некаля) определены с использованием уравнения реакции первого порядка.

Ключевые слова: скорость сорбции, порядок реакции, некаль.

Established that the dependence of the rate constant of sorption of anionic surfactants (nekal) approximates the first order.

Key words: rate of sorption, reaction order, nekal

Введение

Для практического использования необходимы сорбенты с хорошими кинетическими показателями. Это гарантирует поглощение сорбтива за короткое время пребывания вещества в адсорбере, что позволяет работать с высокой скоростью потока очищаемого раствора и использованием небольших количеств поглотителя. В качестве показателя, характеризующего кинетические свойства анионитов, можно использовать величину константы скорости сорбционного процесса. Для ее расчета нужно установить порядок реакции адсорбции вещества ионом.

Эксперимент

Скорость химической реакции - это изменение концентрации вещества в единицу времени. Она может измеряться как по исходному веществу, так и по продукту реакции [1]. Это некий брутто-показатель, который не зависит от механизма кинетики сорбционного процесса.

Константа скорости - это скорость реакции при концентрациях реагирующих веществ, равных единице. То есть, константу скорости можно рассматривать как удельную скорость [2].

В сорбционном процессе механизм кинетики сорбции, то есть лимитирующая стадия, может определяться внешним или внутренним массопереносом, а также временем химического взаимодействия. Механизм кинетики может быть смешанным, что особенно характерно для систем с участием больших органических молекул. Для оценки константы скорости реакции доля вклада того или иного этапа адсорбции не имеет значения.

Для корректного расчета константы скорости процесса необходимо определить порядок реакции и соответствующее ему уравнение.

Кинетическая классификация химических реакций разделяет реакции или по признаку молекулярности реакции или по признаку ее порядка [3].

Молекулярность реакции определяется числом частиц, между которыми происходит взаимодействие. Порядок реакции равен сумме стехиометрических коэффициентов реакции [1]. На практике он определяется по виду уравнения, выражающего зависимость скорости реакции от концентрации реагирующих веществ [4].

Ранее [4] считали, что все одномолекулярные реакции являются реакциями первого, бимолекулярные - второго порядка. Но возможны различные осложнения, так как скорость химической реакции определяется совокупностью огромного числа элементарных актов взаимодействия между молекулами (атомами или ионами). Поэтому уравнение химической реакции отражает лишь суммарный эффект взаимодействий.

Каждому типу реакций отвечает свое особое кинетическое уравнение, связывающее концентрацию со временем [4]. Однако кинетическому уравнению мономолекулярных реакций подчиняются и разнообразные другие, не мономолекулярные реакции. Они все называются уравнениями первого порядка, независимо от их истинного механизма. Лишь в типичных простых случаях порядок реакции совпадает с ее молекулярностью.

Например, к реакциям первого порядка обычно относят реакции изомеризации, разложения веществ, радиоактивного распада [5]. Скорость реакции первого порядка зависит от концентрации только одного компонента ($v = kc_A$) [2]. Однако, если в бимолекулярных реакциях концентрация одного из реагирующих веществ поддерживается постоянной, то, естественно, скорость процесса определяется изменяющейся концентрацией второго реагирующего вещества [5]. Точно так же, при большом избытке одного из компонентов, когда его количество практически не отражается на концентрации, скорость реакции можно определить по второму веществу, которое одно расходуется в ходе реакции [4].

Так, при омылении водой сложного эфира (то есть при его гидролизе) в разбавленном водном растворе изменение концентрации воды очень незначительно и скорость реакции зависит только от концентрации эфира. В результате кинетика этой реакции описывается уравнением кинетики реакции первого порядка, хотя она по существу является бимолекулярной.

В отношении сорбционного или ионообменного процессов, которые относятся к гетерогенным реакциям, нахождение порядка реакции вызывает определенные затруднения. Если для реакций первого порядка зависимость скорости от концентрации описывается уравнениями $v=kc$ или $v=dc/dt$, то для реакций второго порядка справедливо уравнение $v=kc_1 \cdot c_2$ [1].

Если одна из фаз представляет собой твердое вещество, то выражение для скорости реакции записывается как $v=kc_i$, то есть формально эта бимолекулярная реакция является реакцией первого порядка. При этом следует иметь в виду, что концентрация функциональных групп в ионите не изменяется, то есть скорость реакции определяется концентрацией вещества в жидкой фазе.

Уравнение первого порядка записывается как:

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad \text{или} \quad c = c_0 e^{-kt}.$$

Так как в выражении $\ln \frac{c}{c_0} = -kt$ концентрации входят лишь в виде отношения, то численная величина константы скорости реакции первого порядка не зависит от выбранных единиц для концентрации, но зависит от времени. Размерность k равна с^{-1} . Другая особенность реакций первого порядка заключается в том, что одинаковым промежуткам времени отвечают одинаковые доли прореагировавшего вещества.

Для определения порядка реакции сорбции некаля анионитами были получены кинетические кривые сорбции в условиях ограниченного объема при постоянном перемешивании в течение разного времени - от 15 мин до 4 ч. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П имеют выпуклую относительно оси абсцисс форму (рис. 1), как и все другие испытанные нами аниониты.

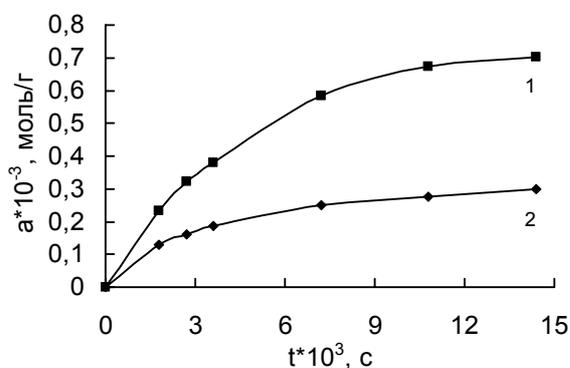


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в ОН-форме при температуре 35 (1) и 20 (2) °C

Порядок реакции сорбции некаля определен графическим методом по экспериментальным данным об изменении концентрации некаля в растворе со временем: $c = f(\tau)$ путем построения зависимостей в координатах: $\ln c_i - t$ (первый порядок); $1/c_i - t$ (второй порядок); $1/(c_i)^2 - t$ (третий порядок), где c_i - остаточная концентрация некаля в растворе, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$; t - время, с [3].

На рис. 2 в качестве примера приведены кинетические кривые сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в указанных функциональных координатах.

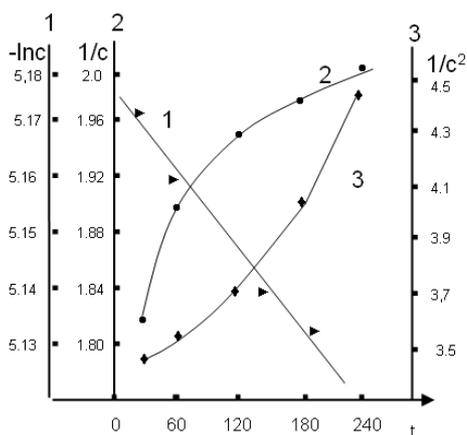


Рис. 2. Графическое определение порядка реакции сорбции некаля анионитом ЭДЭ-10П в ОН- форме при температуре 35 °С. 1 - $-\ln c$; 2 - $(1/c) \cdot 10^3$; 3 - $(1/c^2) \cdot 10^6$.

Заключение

Линейная зависимость выполняется только в координатах уравнения для реакции первого порядка: $-\frac{dc}{dt} = kc$, которое после логарифмирования имеет вид: $\ln c_i = \ln c_0 - kt$, где c_0 - исходная концентрация вещества [3]. Из чего сделано заключение: для расчета константы скорости сорбции некаля анионитами нужно использовать уравнение реакции первого порядка.

Список литературы

1. Угай Я.А. Общая химия. М.: Высш. шк., 1984. 440 с.
2. Коровин Н.В. Общая химия. М.: Высш. шк., 2000. 558 с.
3. Киреев В.А. Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 776 с.
4. Бродский А.И. Физическая химия. Т. 2. 1948. М.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы. 998 с.].
5. Практикум по физической химии / Под. ред. И.В. Кудряшова. М.: Высш. шк., 1986. 495 с

Славинская Галина Владимировна - д.х.н., профессор кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж, тел. (4732)36-93-50

Куренкова Ольга Валерьевна - аспирантка кафедры химии Воронежского государственного архитектурно-строительного университета, Воронеж

Slavinskaya Galina V. - doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: slavgv@rambler.ru

Kurenkova Olga V. - post graduate of the chair of chemistry department of Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering, Voronezh, e-mail: kovov84@mail.ru