

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.128.13+541.127+546.215+541.49

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАКОПЛЕНИЯ КОМПЛЕКСА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ПРИ РАСПАДЕ ПАРОВ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ХЛОРИДА КАЛИЯ

Г.С. ГРИГОРЯН и Г.Л. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 2 VII 1998

Впервые изучена кинетика накопления в газовой фазе комплекса, образующегося при взаимодействии паров H_2O_2 с хлоридом калия, при различных температурах и исходных давлениях паров пероксида. На основании полученных данных сделано заключение, что комплекс является промежуточным соединением. Установлено, что скорость образования комплекса зависит от концентрации H_2O_2 в первой степени.

Рассчитаны эффективные константы скоростей перехода в газовую фазу и гетерогенного распада комплекса, установлены их зависимости от температуры. Для энергий активаций процессов перехода комплекса с поверхности в объем и его гетерогенного распада получены значения $7,5 \pm 0,4$ и $4,6 \pm 0,4$ кДж·моль⁻¹, соответственно.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 4.

Исследования [1,2] показали, что взаимодействие паров H_2O_2 с некоторыми солями и оксидами приводит к образованию на поверхности нового соединения, предположительно комплекса [3], которое частично переходит в газовую фазу. В объеме газа комплекс проявляет достаточную устойчивость, но легко разлагается в жидкой среде и при соприкосновении с твердыми контактами. Во всех случаях при разложении выделяется исходное кристаллическое соединение (соль или оксид) [2].

Полученные первые результаты по изучению этого интересного явления носят феноменологический характер. В данной работе впервые изучены кинетические закономерности накопления комп-

лекса хлорида калия в газовой фазе после его выхода с поверхности в объем при различных температурах и давлениях паров пероксида водорода.

Методика эксперимента

Исследования проводились в проточных условиях в стеклянном реакторе, описанном в работе [4]. Конструкция реактора позволила изучить стадии перехода комплекса с поверхности твердого контакта в газовую фазу и дальнейшего его распада одновременно, при одних и тех же условиях эксперимента.

В качестве объекта исследования был выбран KCl марки "х.ч.", а источниками паров H_2O_2 служили 90, 70, 50 и 30% водные растворы пероксида водорода марки "ос.ч.". Процесс изучали в температурном интервале 393÷453 K при общем давлении смеси $H_2O_2 + H_2O$ 97 Па. Время прохождения смеси через реактор варьировали от 10^{-3} до $1,6 \cdot 10^{-2}$ с.

Кристаллический хлорид калия наносился на внутреннюю воронкообразную поверхность съемной части реактора [4] площадью $\sim 0,45 \text{ см}^2$ (1/10 часть общей площади реактора), проходя через которую пары H_2O_2 взаимодействовали с KCl. Образовавшийся на поверхности комплекс частично переходил в газовую фазу и поступал в основной объем реактора, длина которого составляла 1,5 см, а диаметр — 0,8 см. Поток газовой смеси из реактора выходил через специальный стеклянный отросток — зонд [4]. Анализ газового потока после реактора показал, что в изученном диапазоне температур комплекс полностью разлагается в реакторе.

Измерение концентрации комплекса в объеме реактора производили косвенно, определяя для этой цели количество хлорида калия, выделившегося при его разложении на поверхности зонда и стенок стеклянного реактора [4]. Поверхность зонда ($\sim 0,75 \text{ см}^2$) составляла 1/5 часть общей поверхности реактора. Анализ соли осуществляли на атомно-абсорбционном спектрометре "AAS1" в эмиссионном режиме работы прибора и методом прямого титрования стандартным раствором нитрата серебра (аргентометрия). Использование чувствительного атомно-абсорбционного спектрального метода анализа позволило изучить кинетические характеристики процесса при малых временах контакта.

Результаты и их обсуждение

В первой серии опытов проведены кинетические исследования накопления комплекса хлорида калия в газовой фазе при темпе-

ратурах 393, 423 и 453 К и исходном давлении паров пероксида водорода 46 Па ($P_{\text{общ.}} = 97 \text{ Па}$). Полученные кинетические кривые представлены на рис.1. Как видно из кривых, при малых временах контакта накопление комплекса в объеме протекает по прямолинейному закону. Это говорит о том, что распад комплекса незначителен и величину наклона прямой в этой области можно считать равной скорости перехода комплекса с поверхности в газовую фазу. С увеличением времени контакта кинетическая кривая отклоняется от прямой линии, скорость накопления комплекса в объеме уменьшается и спустя некоторое время обращается в ноль, что соответствует максимуму кривой. При относительно больших временах контакта наблюдается спад кинетической кривой после максимума – концентрация комплекса в объеме уменьшается, что, по-видимому, связано с уменьшением концентрации пероксида водорода в реакторе из-за его расходования, а также с изменением состояния поверхности кристаллического хлорида калия в ходе процесса.

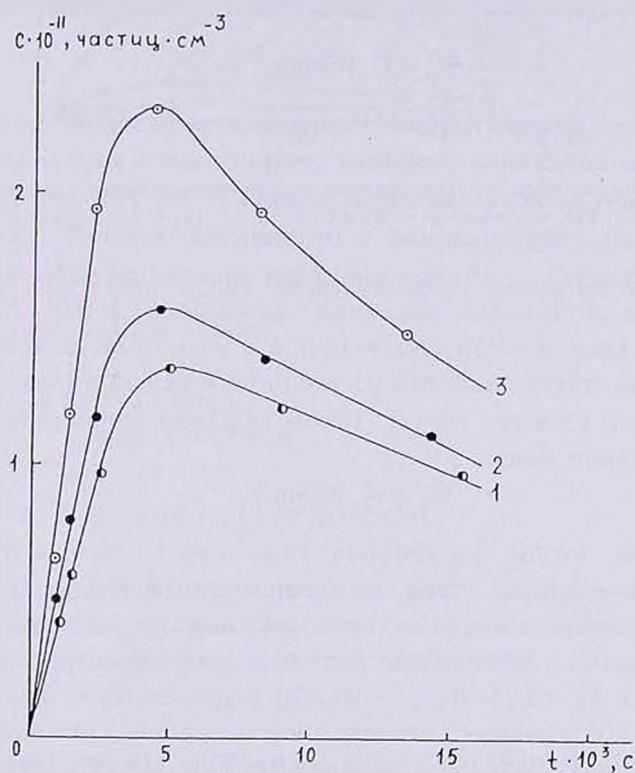


Рис.1. Кинетические кривые накопления комплекса хлорида калия в газовой фазе при температурах 393 (1), 423 (2), 453 К (3) и давлении паров H_2O_2 46 Па.

Таким образом, полученные кинетические кривые являются результатом конкуренции процессов перехода комплекса с поверх-

ности в объем и его дальнейшего распада. Следовательно, скорость накопления комплекса ($Comp$) в газовой фазе можно написать в таком виде:

$$\frac{d[Comp]}{dt} = W_i - W_d, \quad (1)$$

где W_i и W_d — скорости перехода в газовую фазу и распада комплекса, соответственно.

Как было отмечено выше, анализ газового потока после реактора показал, что в диапазоне температур 393÷453 К комплекс полностью разлагается в реакторе. Так как гомогенное разложение комплекса хлорида калия в газовой фазе протекает при сравнительно высоких температурах (>700 К) [3], то в нашем случае распад комплекса осуществляется только гетерогенно — на поверхности зонда и стенок реактора. Следовательно, скорость гетерогенного разложения комплекса можно представить следующим образом:

$$W_d = K_d [Comp]^n, \quad (2)$$

где $[Comp]$ — концентрация комплекса в газовой фазе, а K_d — эффективная константа скорости гетерогенного распада комплекса.

Вследствие низких давлений потока (<100 Па) диффузионными затруднениями перемещения компонентов газовой смеси, в том числе и комплекса, в объеме реактора можно пренебречь. С другой стороны, из-за низких давлений комплекса ($\sim 10^{-3}$ Па) степень заполнения поверхности, по какой бы изотерме адсорбции ее не представляли, будет зависеть от концентрации комплекса в газовой фазе в первой степени ($n=1$). Таким образом, уравнение (2) можно написать в таком виде:

$$W_d = K_d [Comp], \quad (3)$$

Для того, чтобы установить зависимость скорости перехода комплекса в газовую фазу от концентрации H_2O_2 , в следующей серии опытов были изучены кинетические закономерности накопления комплекса в объеме при исходных давлениях паров пероксида водорода 1, 3, 11, 46 Па ($P_{общ} = 97$ Па) и температуре 393 К (рис.2).

Для малых времен контакта, когда распад комплекса незначителен, рассчитан порядок реакции по пероксиду водорода (рис.2). Оказалось, что скорость перехода комплекса в газовую фазу зависит от концентрации H_2O_2 в первой степени:

$$W_i = K_i [H_2O_2], \quad (4)$$

где K_i — эффективная константа скорости перехода комплекса с поверхности в объем, зависящая от природы и состояния твердого контакта.

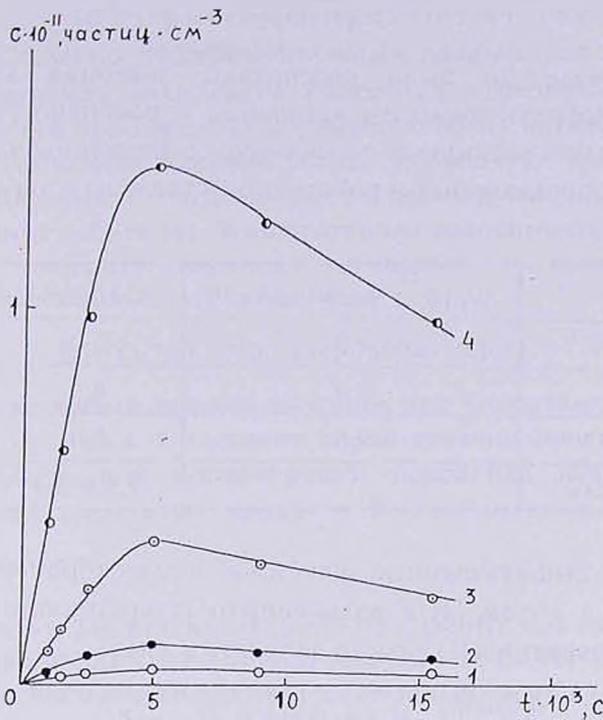
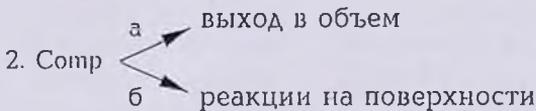
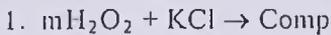


Рис.2. Кинетические кривые накопления комплекса хлорида калия в газовой фазе при давлениях паров H_2O_2 1 (1), 3 (2), 11 (3), 46 Па (4) и температуре 393 К.

Как было отмечено выше, комплекс образуется на поверхности и частично переходит в объем:



Согласно приведенной схеме, определяемая экспериментально W_1 является скоростью стадии 2а, которая прямо пропорциональна скорости образования комплекса по стадии 1, т.е.

$$W_1 = A \cdot W_1, \quad (5)$$

где A — эффективность перехода комплекса в газовую фазу, а W_1 — скорость образования комплекса на поверхности.

Судя по приведенным рассуждениям, установленная зависимость W_1 от концентрации H_2O_2 фактически относится и к стадии 1, т.е. скорость образования комплекса на поверхности зависит от концентрации пероксида водорода в первой степени.

Из уравнения (4) следует, что

$$K_1 = \frac{W_1}{[H_2O_2]} \quad (6)$$

По формуле (6) были рассчитаны значения эффективной константы скорости перехода комплекса с поверхности в газовую фазу (K_1, c^{-1}) при различных температурах. Величины этих и других параметров, определяемых в работе, представлены в таблице.

Таблица

T, K	$W_1 \cdot 10^{-13}, \text{ част} \cdot \text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	$K_1 \cdot 10^3, c^{-1}$	K_d, c^{-1}
393	4,3	5,0	314
423	5,4	6,3	347
453	7,5	8,8	377
$E_A, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$		$7,5 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,4$

Учитывая вышеуказанные зависимости для скоростей перехода с поверхности в объем (4) и дальнейшего гетерогенного распада (3) комплекса, уравнение (1) можно записать в виде

$$\frac{d[\text{Comp}]}{dt} = K_1 [H_2O_2] - K_d [\text{Comp}] \quad (7)$$

Как отмечено выше, на максимуме кинетической кривой скорость накопления комплекса в газовой фазе обращается в ноль. Учитывая это, из уравнения (7) получим

$$K_1 [H_2O_2] = K_d [\text{Comp}]_{\max} \quad (8)$$

Откуда следует, что

$$K_d = \frac{K_1 [H_2O_2]}{[\text{Comp}]_{\max}} = \frac{W_1}{[\text{Comp}]_{\max}} \quad (9)$$

Согласно экспериментально полученным данным для $[\text{Comp}]_{\max}$ по формуле (9) были рассчитаны значения константы скорости гетерогенного распада при различных температурах (табл.). На основании этих данных из зависимости $\lg K_d$ от $1/T$ для энергии активации гетерогенного распада комплекса получено значение $4,6 \pm 0,4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Зависимость эффективной константы скорости гетерогенного распада комплекса хлорида калия от температуры в Аррениусовых параметрах следующая:

$$K_d = (1,26 \pm 0,04) \cdot 10^3 \exp[-4600 \pm 400/RT], c^{-1}$$

Из зависимости логарифма скорости накопления комплекса в газовой фазе от обратной температуры для области малых времен

контакта ($t_{\text{конт}}=10^{-3}$ с) рассчитана эффективная энергия активации процесса. Согласно экспериментальным данным, для этого времени контакта скорость накопления комплекса в первом приближении равна скорости его перехода в объем. Энергия активации процесса перехода комплекса хлорида калия в газовую фазу составляет $7,5 \pm 0,4$ кДж/моль⁻¹, что хорошо согласуется с результатом, полученным в работе [4]. Температурная зависимость эффективной константы скорости перехода комплекса в газовую фазу в Аррениусовых параметрах следующая:

$$K_1 = (5,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \exp[-7500 \pm 400/RT], \text{ с}^{-1}.$$

В области малых времен контакта, где определяются основные параметры процесса, вследствие малой степени превращения H_2O_2 изменение исходной концентрации пероксида незначительно и определяемые параметры процесса более близки к их истинным значениям.

**ԳԱԶԱՅԻՆ ՖԱԶՈՒՄ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԿՈՒՏԱԿՄԱՆ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ
ՕՐԻՆԱԶՎՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ՄԱԿԵՐԵՎՈՒՅԹԻ ՎԵՐԱ
ՋՐԱՇՆԻ ՊԵՐՕՔՍԻԴԻ ԳՈՒՈՐՇԻՆՆԵՐԻ ՔԱՅՔԱՅՄԱՆ ԸՆԹԱՑՔՈՒՄ**

Գ. Ս. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Գ. Լ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Առաջին անգամ ուսումնասիրվել է գազային ֆազում կալիումի ըլորիդի կոմպլեքսի կուտակման կինետիկան ստորեր ջերմաստիճաններին և ջրածնի պերօքսիդի կալիումի ճնշումների գեղբում: Ստացված փորձնական տվյալներին Հիման վրա եզրակացվել է, որ կինետիկական կորերը Հանդիսանում են կոմպլեքսի ծավալ անցման և նրա Հետագա Հետերոգեն քայքայման պրոցեսների մրցակցություն արդյունք: Ցույց է արվել, որ կոմպլեքսի առաջացման արագությունը H_2O_2 կոնցենտրացիայից կախված է առաջին աստիճանով:

Հաշվարկվել են կոմպլեքսի գազային ֆազ անցման և նրա Հետերոգեն քայքայման արագությունների էֆեկտիվ Հաստատունները: Կոմպլեքսի մակերեսից ծավալ անցման և նրա Հետերոգեն քայքայման պրոցեսների սկալվացման էներգիաների Համար Համապատասխանաբար ստացվել են $7,5 \pm 0,4$ և $4,6 \pm 0,4$ կՋ/մոլ արժեքներ:

**THE KINETIC REGULARITIES OF COMPLEX ACCUMULATION IN THE
GAS PHASE UNDER DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE
VAPOUR ON THE SURFACE OF POTASSIUM CHLORIDE**

G. S. GRIGORYAN and G. L. GRIGORYAN

Kinetics of accumulation of potassium chloride complex in the gas phase under decomposition of H_2O_2 vapour on the surface of the salt was first studied by using atomic-absorption analysis method.

Quantity of the complex was measured indirectly and for this, quantity of KCl, eluded under its decomposition, was measured. It has been shown that in the

temperature range 393-453 K only heterogeneous decomposition of the complex takes place.

The kinetic regularities of the accumulation of potassium chloride complex in the gas phase at temperatures 393, 423, 453 K and initial H_2O_2 vapour pressure 46 Pa have been studied. The form of the kinetic curves reflects a competition of two processes: transition of the complex from the surface to the gas phase and its further heterogeneous decomposition.

The process has been studied also at 393 K and initial hydrogen peroxide vapour pressures 1, 3, 11, 46 Pa. It has been shown that the rate of the complex formation depends on first order of H_2O_2 concentration.

Based on the experimental data the following values of activation energies for the processes of KCl complex transition from the surface to the volume and its heterogeneous decomposition have been calculated $7,5 \pm 0,4$ and $4,6 \pm 0,4$ kJ/mol correspondingly. The following represents dependences of the effective constants of the complex transition to the gas phase and its heterogeneous decomposition rates on the temperature:

$$K_t = (5,7 \pm 0,7) \cdot 10^{-2} \exp[-7500 \pm 400/RT], s^{-1}$$

and accordingly

$$K_d = (1,26 \pm 0,04) \cdot 10^3 \exp[-4600 \pm 400/RT], s^{-1}$$

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Саркисян Э.Г., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1980, т.253, №3, с.648.
- [2] Абрамян А.Н., Григорян Г.Л., Налбандян А.Б. // ДАН СССР, 1986, т.289, №4, с.896.
- [3] Саркисян Н.Я., Абрамян А.Н., Григорян Г.Л. // ЖФХ, 1990, т.64, с.2548.
- [4] Григорян Г.Л., Григорян Г.С. // Хим. ж. Армении, 1997, т.50, №1-2, с.112.