

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

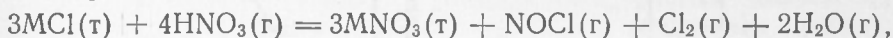
И. Н. НИКОНОВА и Д. А. ЭПШТЕЙН

**О МЕХАНИЗМЕ И КИНЕТИКЕ РЕАКЦИЙ ВОДНОРАСТВОРИМЫХ
СОЛЕЙ С ПАРООБРАЗНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ПРИСУТСТВИИ
ВОДЯНОГО ПАРА**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 25 VI 1952)

Рассматриваются реакции между твердыми веществами и газами, идущие с образованием нового твердого вещества. В газовой фазе находится водяной пар, твердые вещества растворимы в воде.

Наличие в газовой фазе водяного пара может влиять на механизм и кинетику реакций. Это явление изучено нами путем измерения скорости реакций между твердым хлористым натрием или хлористым калием и паробразной азотной кислотой. Реакция представляется уравнением:



где М — К или Na. Тепловой эффект реакции с хлористым калием при стандартных условиях, вычисленный по закону Гесса, равен +16 350 кал. Изменение свободной энергии, вычисленное по значениям энтропий для стандартных условий, $\Delta F^0 = -5 563$ кал.

Реакция проводилась при таких условиях, при которых не наблюдалось растворения твердых веществ, продукт реакции на любой стадии превращения состоял, как и исходный материал, из отдельных твердых частиц, не спекшихся и не слипшихся между собой.

Методика измерения скорости реакции

Изучение кинетики проводилось динамическим методом: смесь паров азотной кислоты и воды, разбавленная воздухом, непрерывно пропускалась через слой хлорида калия или натрия. За ходом реакции можно было следить, не прерывая опыта, по изменению веса соли, обусловленному образованием азотнокислой соли.

Прибор размещался в двух термостатах. В первом термостате помещалась аппаратура для получения паро-газовой смеси, во втором термостате находился перегреватель смеси и реакционный аппарат, представленный на рис. 1. Реакционный аппарат состоял из двух трубок с шлифованными фланцами *a* и *b*, соединенных посредством зажимов *в*. На крючок *г* навешивалась предварительно прокальброванная кварцевая пружина *д*. К нижнему концу пружины подвешена сеточка *e* из стеклянного полотна — чашечка весов, на которую помещался тонкий слой хлористого натрия или хлористого калия.

Опыт проводился следующим образом. Навеска соли, взвешенная на аналитических весах с точностью до 4-го десятичного знака, помещалась на сеточку, которая затем подвешивалась к нижнему концу кварцевой пружины. При навеске 0,1 г состав смеси и температуру до и после прохождения через слой соли можно было считать постоянными. Перед нача-

лом опыта волосок в окуляре микрокатетометра устанавливался под обрез нижнего конца пружины. Увеличение веса соли определялось через установленные промежутки времени посредством измерения удлинения кварцевой пружины с помощью микрокатетометра с точностью 0,02 мм. По окончании опыта через прибор пропускался сухой горячий воздух; при этом изменение в весе не выходило за пределы точности метода, что

указывает на отсутствие в данных условиях измеримой сорбции паров.

Чувствительность кварцевой пружины равнялась приблизительно 10 мм на 0,1 г. При этой чувствительности, навеске исходной соли 0,1 г и точности измерения удлинения пружины катетометром 0,02 м возможная ошибка в определении степени превращения хлорида в нитрат составляла 0,25% абс. Параллельные опыты давали большее расхождение — до 1,0%, что объясняется, в первую очередь, различием в гранулометрическом составе соли одной и той же фракции, которого невозможно избежать.

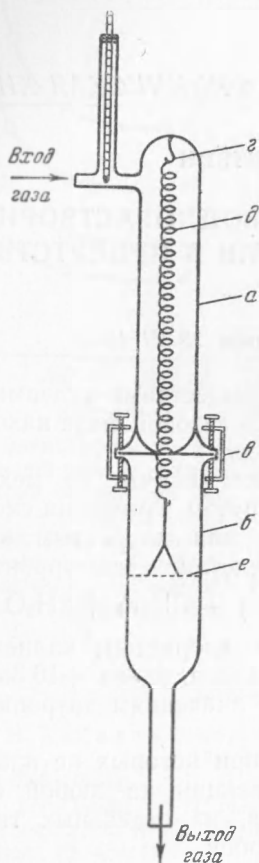


Рис. 1

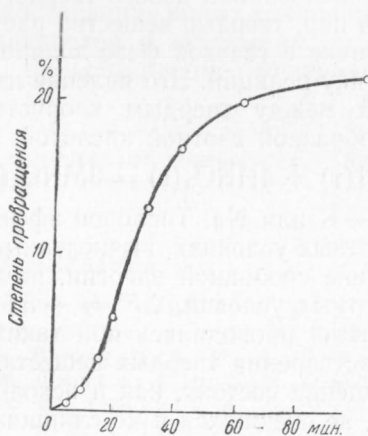


Рис. 2

По приращению веса вычислялась доля хлорида, вступившего в реакцию с азотной кислотой («степень превращения»). Степень превращения в конечном продукте вычислялась также по анализу на хлор. Результаты, полученные обоими методами, совпадали в пределах их точности.

Результаты исследования

Изучена зависимость скорости реакции между хлоридом калия (натрия) и парообразной азотной кислотой от концентрации водяного пара и температуры. Сопоставлены скорости реакций с хлористым калием и хлористым натрием. Для опытов применялись химически чистые соли, полученные обычными методами и представлявшие собой поликристаллические агрегаты. Ряд опытов проведен с монокристаллами хлористого натрия.

На рис. 2 показано течение реакции между хлористым калием и парами азотной кислоты при низкой концентрации водяных паров в парогазовой смеси, которая получалась посредством пропускания тока воз-

духа через смесь концентрированных азотной и серной кислот. Опыт проводился при 130° , концентрации паров воды $0,015$ г/л и, соответственно, концентрации паров азотной кислоты $0,5$ г/л, размерах частиц соли $0,50$ — $0,75$ мм и линейной скорости газа 130 см/мин.

На рис. 3 и 4 показано течение реакции при высокой концентрации водяных паров в смеси, получавшейся посредством пропускания тока воздуха через $68,4\%$ азотную кислоту (азеотропную смесь).

На рис. 3 представлен ход реакции между хлористым калием и азотной

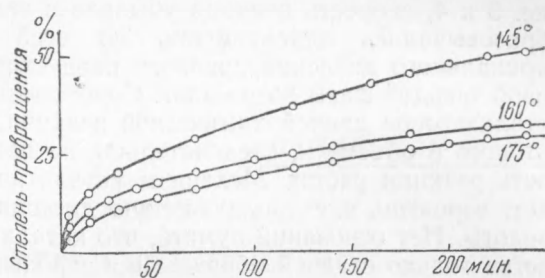


Рис. 3

кислотой при различных температурах. Эти опыты проводились при размерах частиц исходной соли $0,30$ — $0,38$ мм, концентрации азотной кислоты в газовой смеси $0,42$ г/л и паров воды $0,194$ г/л. Концентрация паров азотной кислоты и воды поддерживалась постоянной при всех температурах.

На рис. 4 сопоставлено течение реакции азотной кислоты с хлористым калием (1), с хлористым натрием в виде обычных поликри-

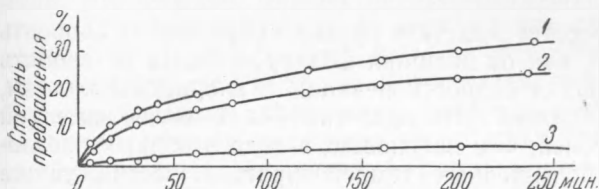


Рис. 4

сталлических агрегатов (2) и с ним же в виде монокристаллов (3) при размерах частиц исходной соли $0,30$ — $0,38$ мм, концентрации азотной кислоты в газовой смеси $0,42$ г/л, концентрации паров воды $0,194$ г/л, линейной скорости смеси 80 см/мин. и температуре 160° .

Была определена также пористость продуктов реакции. Приводим результаты, полученные при определении пористости продукта, содержавшего 57% KNO_3 . Объем пор по отношению к нитрату калия был найден равным 13% , он практически не зависит от степени превращения хлорида калия в нитрат калия. Нитрат калия, полученный кристаллизацией из водных растворов, пор не имеет.

Обсуждение результатов и выводы

Приведенные результаты указывают на ряд характерных особенностей течения рассматриваемых реакций. При низком парциальном давлении водяного пара кривая степень превращения— время имеет S-образный характер (см. рис. 2), который не наблюдается при течении реакции в присутствии значительного количества водяного пара (см. рис. 3 и 4). Во всех случаях скорость реакции быстро убывает и становится очень малой задолго до достижения полного превращения хлорида калия (натрия) в нитрат. Скорость реакции возрастает с повышением концентрации водяного пара и падает с повышением температуры. Парообразная азотная кислота реагирует значительно быстрее с хлористым калием, чем с хлористым натрием, и быстрее с поликристаллическими агрегатами, чем с монокристаллами.

Из данных, представленных на рис. 2, следует, что реакция в этом случае начинается на отдельных активных участках поверхности, где образуются зародыши новой твердой фазы. С увеличением числа зароды-

дышей и ростом их скорость реакции увеличивается, проходит через максимум и далее понижается.

При условиях, в которых проводились опыты, представленные на рис. 3 и 4, скорость реакции убывала с самого начала, т. е. зародыши образовывались одновременно по всей поверхности: с повышением парциального давления водяного пара скорость образования зародышей новой твердой фазы возрастает. Сорбированный водяной пар играет роль катализаторов данной химической реакции, с увеличением концентрации которого в объеме и, следовательно, на поверхности твердого тела скорость реакции растет. Механизм каталитического действия воды включает, вероятно, электролитическую диссоциацию сорбированной азотной кислоты. Нет оснований думать, что каталитическая роль воды ограничивается только стадией образования зародышей. Однако при дальнейшем течении реакции ее труднее выявить в связи с тем, что скорость реакции начинает лимитироваться скоростью переноса газообразных молекул через слой твердых продуктов реакции.

Значительное снижение скорости реакции после достижения определенной для данных условий степени превращения указывает на то, что через некоторое время после начала реакции она переходит в стадию диффузного течения.

Размер и число пор в твердом продукте реакции определяют скорость диффузии паров и зависят как от внешних факторов, так и от свойств получающихся солей. Большая скорость реакции с хлористым калием, чем с хлористым натрием, должна быть сопоставлена с более высокой растворимостью калиевых солей, чем натриевых, в воде и водных растворах азотной кислоты при повышенных температурах. Известна также способность нитрата калия, в отличие от нитрата натрия, к образованию кислых солей с азотной кислотой. Можно полагать, что при условиях, исключающих образование растворов и кислых солей, эти различия проявляются в увеличении сорбции водяного пара и усилении взаимодействия сорбированного водяного пара с солями. Это объяснение подтверждается характером влияния температуры и концентрации паров воды в паро-газовой смеси на скорость реакции и сорбцию: количество сорбированного пара возрастает при понижении температуры и увеличении концентрации паров воды в исходной смеси, отчего растет и скорость переноса.

Таким образом, водяной пар ускоряет не только химическую реакцию, но и диффузию через слой твердого продукта реакции. Механизм действия водяного пара во втором случае близок к изученному П. А. Ребиндером (¹) механизму разрушения твердого вещества под действием сорбированных веществ.

Количественные расчеты коэффициентов диффузии могли быть сделаны только при принятии ряда допущений. Они подтвердили, что реакция с известного момента переходит в стадию диффузионного течения, и позволили ориентировочно рассчитать, что поры, по которым проходит перенос, имеют диаметр порядка 10^{-7} см, диффузия по которым протекает путем поверхностного движения адсорбированных молекул.

Поступило
20 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ П. А. Ребиндер и др., Понижители твердости в бурении, 1944.