

Член-корреспондент АН СССР В. В. ФОМИН

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ

СЛУЧАЙ ДВУХ МЕДЛЕННЫХ РЕАКЦИЙ

Ранее ⁽¹⁾ был рассмотрен способ установления механизма и определения констант скорости химических реакций, определяющих скорость экстракции в кинетической области, если в системе протекает одна медленная реакция. Существенный интерес представляет также случай, когда скорость экстракции определяется двумя реакциями со сравнимыми скоростями. Рассмотрим экстракцию индикаторных количеств металла, образующего в водном растворе ионы M^{2+} , большим избытком органической кислоты HA , когда ее концентрацию и концентрацию аниона A^- в водной фазе можно считать постоянными. Примем, что в водной фазе протекают реакции:



а распределение молекул MA_2 между фазами происходит очень быстро. Тогда для процесса $MA_{2(в)} \rightleftharpoons MA_{2(о)}$ практически в любой момент времени существует равновесие, т. е.

$$[MA_2]_о = q_{MA_2} [MA_2]_в, \quad (1)$$

где q_{MA_2} — постоянный коэффициент распределения соединения MA_2 , а индексами в и о отмечены соединения, существующие в водной и органической фазах.

Примем, что объемы фаз равны. Тогда в любой момент времени, полагая, что при $t=0$ в органической фазе нет соединения элемента M , в водной фазе существуют только ионы M^{2+} и MA^+ и молекулы MA_2 , а

$$[M^{2+}]_в + [MA^+]_в + [MA_2]_в + [MA_2]_о = C^0_в, \quad (2)$$

где $C^0_в$ — исходная аналитическая концентрация M в водной фазе.

Изменение концентрации ионов и молекул в каждой фазе в любой момент времени описывается уравнениями:

$$-\frac{d[M^{2+}]}{dt} = \kappa_1 [M^{2+}]_в [A^-]_в - \kappa_2 [MA^+]_в, \quad (3)$$

$$d[MA^+]_в/dt = \kappa_1 [M^{2+}]_в [A^-]_в - \kappa_2 [MA^+]_в - \kappa_3 [MA^+]_в [A^-]_в + \kappa_4 [MA_2]_в, \quad (4)$$

$$d[MA_2]_в/dt = \kappa_3 [MA^+]_в [A^-]_в - \kappa_4 [MA_2]_в - K' [MA_2]_в + K'' [MA_2]_о, \quad (5)$$

$$d[MA_2]_о/dt = K' [MA_2]_в - K'' [MA_2]_о. \quad (6)$$

В этих уравнениях κ — константа скорости реакций, K' и K'' — константы (в данных условиях) скорости массопередачи соединения MA_2 из водной фазы в органическую и обратно. Связь K' и K'' с коэффициентами массопередачи рассмотрена в ⁽¹⁾.

Из уравнений (6), (5) и (1) следует, что

$$\left(\frac{1}{q_{MA_2}} + 1\right) \frac{d[MA_2]_0}{dt} = \kappa_3 [MA^+]_B [A^-]_B - \frac{\kappa_4}{q_{MA_2}} [MA_2]_0. \quad (7)$$

Так как

$$[MA_2]_0 = C_B^0 - C_B, \quad (8)$$

где C_B — аналитическая концентрация элемента М в водной фазе в момент времени t , то из уравнения (7), получим:

$$[MA^+]_B = \frac{\kappa_4 (C_B^0 - C_B)}{q_{MA_2} \kappa_3 [A^-]_B} - \frac{q_{MA_2} + 1}{q_{MA_2} \kappa_3 [A^-]_B} \frac{dC_B}{dt}, \quad (9)$$

$$\frac{d[MA^+]_B}{dt} = -\frac{\kappa_4}{q_{MA_2} \kappa_3 [A^-]_B} \frac{dC_B}{dt} - \frac{q_{MA_2} + 1}{q_{MA_2} \kappa_3 [A^-]_B} \frac{d^2 C_B}{dt^2}. \quad (10)$$

Из уравнения (2), (9) и (1) имеем:

$$\begin{aligned} [M^{2+}]_B &= C_B^0 - [MA^+]_B - [MA_2]_B - [MA_2]_0 = \\ &= -\frac{(\kappa_3 [A^-]_B + \kappa_4) C_B^0}{q_{MA_2} \kappa_3 [A^-]_B} + \frac{(q_{MA_2} \kappa_3 [A^-]_B + \kappa_3 [A^-]_B + \kappa_4) C_B}{q_{MA_2} \kappa_3 [A^-]_B} + \\ &\quad + \frac{q_{MA_2} + 1}{q_{MA_2} \kappa_3 [A^-]_B} \frac{dC_B}{dt}. \end{aligned} \quad (11)$$

Подставив значения $[M^{2+}]_B$, $[MA^+]_B$, $d[MA^+]_B/dt$, $[MA_2]_0$, из уравнений (11), (8), (9), (10) в уравнение (4), и сделав ряд преобразований, получим:

$$d^2 C_B / dt^2 + a_1 dC_B / dt + a_2 C_B = a_3, \quad (12)$$

где

$$a_1 = \kappa_1 [A^-]_B + \kappa_2 + \kappa_3 [A^-]_B + \kappa_4 / (q_{MA_2} + 1), \quad (13)$$

$$a_2 = (q_{MA_2} \kappa_1 \kappa_3 [A^-]_B^2 + \kappa_1 \kappa_3 [A^-]_B^2 + \kappa_1 \kappa_4 [A^-]_B + \kappa_2 \kappa_4) / (q_{MA_2} + 1), \quad (14)$$

$$a_3 = -(\kappa_1 \kappa_3 [A^-]_B^2 + \kappa_1 \kappa_4 [A^-]_B + \kappa_2 \kappa_4) C_B^0 / (q_{MA_2} + 1). \quad (15)$$

Так как в равновесии $d^2 C_B / dt^2 = dC_B / dt = 0$ и $C_B = C_{B(p)}$ (индекс р обозначает равновесные концентрации), то

$$a_3 / a_2 = C_{B(p)}. \quad (16)$$

Это выражение может быть получено также из уравнений (15) и (14), если числитель и знаменатель частного от их деления разделить на $\kappa_2 \kappa_4 [M^{2+}]_{B(p)}$ и в полученное выражение подставить $\kappa_1 / \kappa_2 = K_1 = [MA^+]_{B(p)} / [M^{2+}]_{B(p)} [A^-]_{B(p)}$, $\kappa_3 / \kappa_4 = K_2' = [MA_2]_{B(p)} / [MA^+]_{B(p)} [A^-]_{B(p)}$. В случае, когда скорость экстракции определяется реакцией (I) (реакция (II) быстрая), то $\kappa_3 \gg \kappa_2$ и $\kappa_3 \gg \kappa_1$. Тогда, разделив все члены уравнения (12) на κ_3 и приняв во внимание, что $\kappa_4 / \kappa_3 = 1 / K_2'$ и $\frac{1}{\kappa_3} \frac{d^2 C_B}{dt^2} \approx 0$, получим:

$$\begin{aligned} -\frac{dC_B}{dt} &= \left\{ \kappa_1 [A^-]_B + \frac{\kappa_2}{q_{MA_2} K_2' [A^-]_B + K_2' [A^-]_B + 1} \right\} C_B - \\ &\quad - \frac{\kappa_1 [A^-]_B (K_2' [A^-]_B + 1) + \kappa_2}{q_{MA_2} K_2' [A^-]_B + K_2' [A^-]_B + 1} C_B^0. \end{aligned} \quad (17)$$

Можно показать, что для этого случая уравнение (17) может быть получено описанным ранее способом ⁽¹⁾.

Общим решением уравнения (12) будет:

$$C_n = C_1 e^{z_1 t} + C_2 e^{z_2 t} + a_3 / a_2, \quad (18)$$

где z_1 и z_2 — корни характеристического уравнения $z^2 + a_1 z + a_2 = 0$, C_1 и C_2 — постоянные интегрирования. Так как $\sqrt{a_1^2 - 4a_2} < 0$, то $z_1 < 0$ и $z_2 < 0$. Поэтому при $t = \infty$, когда $C_n = C_{n(p)}$, $C_{n(p)} = a_3 / a_2$, а при $t = 0$, когда $C_n = C_n^0$,

$$C_n^0 = C_1 + C_2 + C_{n(p)}. \quad (19)$$

Таким образом, зная начальную и равновесную концентрации можно найти только сумму постоянных интегрирования.

Из уравнения (18) следует, что

$$(C_n - C_{n(p)}) / (C_n^0 - C_{n(p)}) = C_1 e^{z_1 t} / (C_n^0 - C_{n(p)}) + C_2 e^{z_2 t} / (C_n^0 - C_{n(p)}), \quad (20)$$

т. е. $\ln \frac{C_n - C_{n(p)}}{C_n^0 - C_{n(p)}}$ не будет линейной функцией времени в отличие от

случая одной медленной реакции. Таким образом, имеется возможность решить, определяется ли скорость экстракции (в кинетической области) одной медленной реакцией или двумя и больше *.

Если концентрация экстрагента постоянна, то z_1 и z_2 — тоже постоянны. Поэтому, построив зависимость C_n от t из уравнений (18) и (19), можно найти C_1 , C_2 , z_1 и z_2 .

По известным значениям z_1 и z_2 , зная $K_1 = \kappa_1 / \kappa_2$ и $K_2' = \kappa_3 / \kappa_4$, а также коэффициент распределения q_{MA_2} , можно найти константы скорости рассматриваемых реакций.

Таким образом, получено уравнение для скорости экстракции ионов M^{2+} кислотой HA в кинетической области, если обе реакции $M^{2+} + A^- \rightleftharpoons MA^+$ и $MA^+ + A^- \rightleftharpoons MA_2$ медленные и протекают в водной фазе, а также показано, что полученные уравнения дают возможность решить вопрос, одной или двумя медленными реакциями обусловлена скорость экстракции.

Поступило
10 VIII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. В. Фомин, Г. А. Лемац, Е. П. Майорова, ДАН, 196, № 1 (1971).

* Уравнение (18) описывает также случай одной медленной химической реакции и медленной массопередачи из одной фазы в другую, но коэффициенты a_1 , a_2 , a_3 имеют другие значения, так как в уравнение входят константы скорости массопередачи K' и K'' . Этот случай в дальнейшем будет рассмотрен более подробно.